



Titre: Procédés de microfabrication des modules thermoélectriques à base
Title: des alliages (Bi,Sb)₂ (Te,Se)₃

Auteur: Hao Yuan Chen
Author:

Date: 2010

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Chen, H. Y. (2010). Procédés de microfabrication des modules thermoélectriques à
Citation: base des alliages (Bi,Sb)₂ (Te,Se)₃ [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/356/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/356/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Sylvain Turenne, & Rémo Masut
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**PROCÉDÉS DE MICROFABRICATION DES MODULES
THERMOÉLECTRIQUES À BASE DES ALLIAGES $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$**

HAO YUAN CHEN

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)

Août 2010

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

PROCÉDÉS DE MICROFABRICATION DES MODULES THERMOÉLECTRIQUES À BASE
DES ALLIAGES $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$

présenté par : CHEN Hao Yuan

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. DESJARDINS Patrick, Ph.D., président

M. MASUT Remo A., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. MEUNIER Michel, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord exprimer mes profonds remerciements à Monsieur Remo Masut, mon directeur de recherche, qui a dirigé mon travail et m'a toujours donné des conseils sur ma recherche. Sa grande disponibilité et son assistance concernant les questions théoriques et les problèmes rencontrés au cours de la recherche m'ont inspiré et m'ont aidé à résoudre les problèmes.

Je voudrais aussi remercier Monsieur Dimitri Vasilevskiy, qui m'a formé au travail de laboratoire, m'a aidé beaucoup sur les travaux pratiques dans le laboratoire. Ses conseils et ses commentaires précieux m'ont permis de surmonter mes difficultés et de progresser dans ma recherche. Il m'a aussi aidé sur les bases théoriques de ma recherche et m'a transmis l'essentiel des connaissances en thermoélectricité.

Je souhaite remercier chaleureusement mon co-directeur de recherche, Monsieur Sylvain Turenne, qui m'a conseillé beaucoup sur le moyen de faire la recherche et de présenter les résultats. Ses conseils m'ont inspiré pour les orientations de recherche. Il a répondu à mes questions à chaque fois que je l'ai sollicité.

Je voudrais également exprimer mes remerciements à Madame Carole Massicotte et Madame Josée Laviolette, pour leur précieuse coopération et leur expérience, qui m'ont aidé tout au long de la recherche.

Une partie de mon travail s'est déroulée au laboratoire LMF. Je voudrais remercier Madame Marie-Hélène Bernier, Monsieur Philippe Vasseur et tous les membres de LMF, qui m'ont formé au travail de laboratoire. Leurs aides et conseils m'ont aidé beaucoup sur le « trouble shooting » des difficultés rencontrées.

Je ne pourrais pas oublier l'aide de Monsieur Frédéric Roy, qui m'a donné beaucoup de propositions sur ma recherche. Son expérience m'a aidé sur la formation des travaux de laboratoire, surtout au début de ma recherche.

Je voudrais encore remercier les autres étudiants du laboratoire, récemment arrivés ou plus anciens, Thibaut, Ouaheb, Cédric, Mahmoud et Siamak, pour leur accueil, leur sympathie ainsi que leurs idées constructives.

Je tiens à remercier le Conseil de recherche en sciences naturelles et génie pour le soutien financier au cours des dernières années. Cette aide financière découlait de deux projets stratégiques reliés aux matériaux thermoélectriques.

Je remercie enfin tous mes proches, colocataires, familles ou amis, pour leur sympathie et leur aides pendant ma recherche.

RÉSUMÉ

Les procédés traditionnels de fabrication de modules thermoélectriques consistent à couper les semi-conducteurs en petits parallélépipèdes (pattes), puis à les souder sur des plaques céramiques. Ces procédés fonctionnent bien pour des dispositifs dont la longueur des pattes est plus grande que 1 mm. Cependant, les applications demandent de plus en plus des micro-dispositifs à haute densité de puissance dont la longueur des pattes est de 200 à 500 μm . Les procédés traditionnels ne sont pas adaptés pour ces applications. Dans ce travail nous avons développé une séquence de procédés de micro-fabrication de dispositifs thermoélectriques dont les avantages sont la précision et éventuellement l'automatisation qui aideront la production industrielle des micro-dispositifs.

Nous avons proposé, et puis développé, une séquence des étapes qui nous permette d'utiliser des alliages thermoélectriques à base de Bi_2Te_3 produits par extrusion à chaud pour la fabrication des modules. À partir de ces alliages, nous avons coupé des carrés minces dont l'épaisseur était de 1 mm. Une couche de nickel agissant comme barrière de diffusion a été déposée sur ces plaquettes. Nous avons déposé ensuite une couche d'étain sur les carrés pour l'alliage de brasage. Nous avons utilisé la technologie de microfabrication pour déposer la résine dont le design montre les emplacements des pattes du module. Nous avons gravé la couche d'étain par la gravure chimique isotrope. Les sites recouverts d'étain qui servent à souder les pattes au support céramique n'étaient pas gravés. Nous avons assemblé ensuite les carrés thermoélectriques aux pièces céramiques. L'assemblage était appliqué séparément aux carrés de semi-conducteurs de type n et de type p. Nous avons coupé les carrés avec l'aide d'une scie diamantée pour enlever les parties indésirables des carrés de semi-conducteur pour ne dégager que les pattes du module. Nous avons assemblé les deux demis modules de type n et de type p afin de constituer un module fonctionnel complet.

Ce procédé permet de produire des dispositifs dont la longueur des pattes est de 100 (théoriquement) à 1000 μm . Le but de chacune des étapes du procédé est atteint. L'assemblage de demi-modules de chaque type n et p a permis de produire un module complet avec succès. Cependant le coefficient de performance de notre dispositif est plus bas que celui de dispositifs commerciaux à cause de la moins bonne précision dans l'assemblage obtenue dans cette première itération. Pour les prochaines itérations nécessaires à l'optimisation du dispositif, nous estimons

qu'une amélioration du procédé d'alignement des pattes pourrait réduire les décalages entre les pièces d'assemblage à quelques micromètres, de l'ordre de la précision de la machine de photolithographie.

ABSTRACT

The traditional manufacturing of thermoelectric modules by soldering free semiconductor legs between two ceramic plates has been successfully applied for a wide range of module dimensions. However, high power density applications demanding the reduction of leg dimensions down to the 500-200 μm range have drastically increased the difficulties in freestanding legs manipulation. In this project we have proposed and developed an integrated sequence of microfabrication processes to manufacture thermoelectric devices from mechanically alloyed and extruded materials. The foreseeing benefits of the integrated process are its accuracy in the micrometer scale and the potential for automation.

The sequence of processes we have proposed can produce the thermoelectric modules starting from Bi_2Te_3 extruded alloys. From these alloys, we cut thin square wafers of 1 mm thickness. A thin nickel film is deposited on the wafer to act as a diffusion barrier. Then we deposit a thin tin alloy film on the Ni layer as a soldering alloy. We use conventional photolithography to deposit photoresist where the pattern shows the locations of the module legs. After photolithography, wet etching is performed to remove the undesirable portion of the tin alloy film. We assemble the metallized ceramic support to the samples, separate supports for each wafer type (n and p). We cut the samples with a diamond saw blade to remove unwanted parts of the samples that were not soldered to the ceramic plate. Finally we assemble the n type and the p type half-modules to form a functional module.

The goals in the development of each step described above have been reached. Our process produces TE modules with legs size of 1000 μm , which can in principle be reduced to 100 μm . However, the module efficiency of our first iteration is lower than those of commercial modules because of tolerance errors in the assembly process. These errors cause misalignments (shifts) between the TE legs and the copper contacts in the ceramic plate. We estimate that an improved alignment process can further reduce the error to a few micrometers, bringing it closer to the tolerance of the photolithography machine.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX	XII
LISTE DES FIGURES	XIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVIII
LISTE DES ANNEXES	XX
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 NOTIONS PRÉLIMINAIRES	3
1.1 Les bases théoriques des dispositifs thermoélectriques	3
1.1.1 Thermoélectricité	3
1.1.2 La structure principale d'un dispositif	5
1.1.3 L'application des modules thermoélectriques	8
1.1.4 Le développement des alliages Bi_2Te_3	10
1.1.5 Le développement de micro-dispositifs Peltier ou de génération	12
1.1.6 Les contraintes mécaniques dans un dispositif Peltier	19
1.2 Les traitements de la surface	21
1.2.1 La coupe	21
1.2.2 Le polissage	24
1.2.3 L'effet de l'attaque chimique	27
1.2.4 L'effet du bain à ultrason	27
1.3 Barrière de diffusion	29

1.4	Microfabrication.....	30
1.4.1	Les types de résines.....	30
1.4.2	Les résines SPR220-3 et SPR220-7	31
1.4.3	La gravure d'étain	33
1.4.4	La gravure de nickel.....	34
1.4.5	La résolution de la photolithographie.....	35
CHAPITRE 2 LES PROCÉDÉS DE FABRICATION ET LES TECHNIQUES UTILISÉES		
37		
2.1	Introduction	37
2.2	La présentation de profil de dispositifs et le processus de fabrication.....	37
2.3	Le traitement de matériaux thermoélectriques	39
2.3.1	La coupe	39
2.3.2	Le polissage.....	40
2.3.3	L'attaque chimique.....	41
2.4	Le dépôt de couches minces.....	43
2.4.1	Le plaquage non-électrolytique de nickel	45
2.4.2	Le plaquage électrolytique d'étain pur.....	47
2.4.3	Le mouillage.....	49
2.5	Microfabrication.....	50
2.5.1	Le masque	50
2.5.2	La photolithographie	51
2.5.3	La gravure d'étain pur	52
2.5.4	La gravure de nickel.....	53
2.5.5	Le nettoyage de résine.....	54
2.6	L'assemblage.....	54

2.6.1	La première soudure.....	54
2.6.2	La coupe de module	56
2.6.3	La deuxième soudure	57
2.7	Essai de traction	58
2.8	Conclusion.....	59
CHAPITRE 3 LES RÉSULTATS		60
3.1	La surface traitée par le polissage	60
3.2	Les résultats des essais de traction sous différentes conditions d'attaque chimique	62
3.3	Le dépôt de nickel	64
3.4	Le dépôt d'étain.....	68
3.5	L'influence de la vitesse de dépôt sur l'adhésion des couches métalliques.....	69
3.6	Photolithographie	70
3.7	La gravure d'étain	76
3.8	La gravure de nickel.....	82
3.9	Les photos d'assemblage.....	85
3.10	Les propriétés thermoélectriques des dispositifs.....	87
CHAPITRE 4 L'ANALYSE DES RÉSULTATS		89
4.1	Introduction	89
4.2	Influence de la rugosité de la surface sur l'adhésion des couches de résine	90
4.3	L'analyse de la résistance mécanique des dispositifs.....	92
4.4	Le choix des résines	94
4.5	Les défis de l'assemblage.....	96
4.6	Les sources d'incertitudes et l'alignement	97
CONCLUSION		99

BIBLIOGRAPHIE	102
ANNEXES	108

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 La performance des dispositifs Peltier avec des matériaux conventionnels.	13
Tableau 1.2 Différents procédés de production des micro-dispositifs.	17
Tableau 1.3 Les conditions de la simulation thermomécanique.	20
Tableau 1.4 Les caractéristiques des matériaux des scies et des échantillons [WAR 1991].	23
Tableau 1.5 La comparaison entre la coupe et le polissage [WAR 1991].	25
Tableau 1.6 Les effets du bain à ultrason pour les différents matériaux.	29
Tableau 1.7 Les caractéristiques des deux types de résines.	31
Tableau 1.8 Solutions de gravure pour l'enlèvement des macrostructures [GEO 1984].	34
Tableau 1.9 Solutions de gravure pour l'enlèvement des microstructures.	34
Tableau 3.1 L'influence du procédé de polissage.	62
Tableau 3.2 Durée d'attaque chimique (voir la section 2.3.3 pour la composition des solutions #1 à #3).	63
Tableau 3.3 Les résultats des essais de traction en fonction du traitement d'attaque chimique. ...	63
Tableau 3.4 La résistance en tension en fonction de la vitesse de dépôt.	70
Tableau 3.5 Le résultat de photolithographie pour la résine SPR220-3.	71
Tableau 3.6 Le résultat de photolithographie pour la résine SPR220-7.	72
Tableau 3.7 Les grandeurs de carrés après le développement.	74
Tableau 3.8 L'observation sur les résultats de la gravure d'étain par l'acide concentré à 10%, à différentes températures de la solution.	78
Tableau 3.9 Résultats de sur-gravure où l'épaisseur de la couche d'étain est de 10 μm	80
Tableau 3.10 L'influence de mouillage sur les résultats de gravure de couche mince.	82
Tableau 3.11 La déformation du contour après la gravure de nickel.	85

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 L'effet Seebeck. α_a et α_b sont les pouvoirs thermoélectriques des matériaux a et b.....	3
Figure 1.2 L'effet Peltier. π_a et π_b sont les coefficients Peltier des matériaux a et b.....	4
Figure 1.3 L'effet Thomson.	5
Figure 1.4 Le schéma d'un dispositif de refroidissement [ROW 2006].	6
Figure 1.5 Un couple dans un dispositif de refroidissement.	6
Figure 1.6 Différents dispositifs Peltier pour les lasers à semi-conducteur [SEM 2006]. La dimension du dispositif du bas est de $(9.6 \text{ mm})^2$. Le dispositif du haut est de $(3.2 \text{ mm})^2$ pour la structure de trois étages et de $(6.4 \text{ mm})^2$ pour deux étages.	9
Figure 1.7 La structure d'un système de générateur thermoélectrique proposé pour des usines industrielles [KIJ 2006].	10
Figure 1.8 La figure de mérite ZT de différents matériaux thermoélectriques [EL 2004].	11
Figure 1.9 Le COP et la puissance produite d'un TEG dont $T_{\text{chaud maximale}} = 280^\circ\text{C}$ et $T_{\text{froide}} = 30^\circ\text{C}$ [KEI 2006].	14
Figure 1.10 Les photos de MEB d'un module de couches minces. La photo a) montre douze pattes après la gravure sèche. La photo b) montre la section transversale d'une patte. La hauteur de la patte est environ $20 \mu\text{m}$ [BOT 2005].	15
Figure 1.11 Les photos d'un module à couche épaisse. La photo a) montre la section transversale de la couche de résine, préalable au dépôt. Les trous sont laissés pour le dépôt des matériaux thermoélectriques. La photo b) montre les pattes déposées sur un substrat de Si, après avoir dissous la résine [FLE 1999].	15
Figure 1.12 Un exemple d'un procédé traditionnel de production des dispositifs. Les pattes courtes sont coupées d'une tige d'alliage crû par une méthode de croissance directionnelle, puis les pattes sont assemblées pour produire le module [TAK 2004].	16
Figure 1.13 La fabrication de micro-générateur par une série de procédés de microfabrication [KIS 1999].	16
Figure 1.14 Le schéma de simulation de dispositif Peltier [THI 2008].	19

Figure 1.15 Le résultat de la simulation numérique où la différence de la température imposée est de 100°C [THI 2008]. La couleur rouge représente la contrainte Von Mises maximum de l'ordre de 40 MPa. La base est le côté froid dont la température est de 20°C. La couleur bleu représente une contrainte basse de l'ordre de 25 MPa.	20
Figure 1.16 Les paramètres de la coupe.	22
Figure 1.17 Les paramètres du polissage [WAR 1991].	24
Figure 1.18 La couche enlevée de profondeur a et la grandeur de la roue abrasive D_s [WAR 1991].	26
Figure 1.19 La photo MEB de l'alliage de tellure de bismuth $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ de type n. L'analyse EDS montre la teneur en éléments [LAN 2008].	30
Figure 1.20 Les épaisseurs des résines SPR220-3 et SPR220-7 en fonction de la vitesse de rotation du substrat (fourni par la compagnie Rohm and Hass Electronic Materials).	32
Figure 1.21 Les photos de MEB montrent les profils de la couche de résine SPR220-3 après le développement (fourni par la compagnie Rohm and Hass Electronic Materials).	33
Figure 1.22 Gravure du nickel après 150 s d'exposition à la solution. La Figure a) montre la structure de l'échantillon. La Figure b) montre l'échantillon après la gravure.	35
Figure 2.1 Schéma de la séquence des procédés de microfabrication.	38
Figure 2.2 Échantillons carrés de 1 mm d'épaisseur et de 20 mm d'arête coupés par la scie radiale Diamond Touch.	40
Figure 2.3 La surface des échantillons après le polissage. La photo a) montre la surface de l'échantillon après le polissage avec le papier sablé aux grains de 2.5 μm . La photo b) est le résultat du polissage avec des abrasifs de 1.5 μm	41
Figure 2.4 La surface des échantillons après l'attaque chimique. Les marques sont causées par la porte-échantillon. La Figure a) montre l'échantillon de type n et la Figure b) montre le type p. Les conditions de surface des deux échantillons sont différentes et montrées dans la section 3.1.	43
Figure 2.5 Séquence d'assemblage d'un module.	44

Figure 2.6 La surface des échantillons après le dépôt de nickel. La Figure a) montre l'échantillon de type n et la Figure b) montre le type p. Nous supposons que la différence de couleurs vient des différentes conditions de surface après l'attaque chimique (voir la section 3.1 pour les conditions de surface après l'attaque chimique).....	47
Figure 2.7 La surface de l'échantillon après le dépôt d'une couche de 10 μm d'étain.	49
Figure 2.8 L'échantillon après le mouillage. La couche extérieure est la couche d'étain.	49
Figure 2.9 Les masques de type n (à gauche) et de type p (à droite), pour un module de génération avec 17 couples couvrant une surface de $(6.65 \text{ mm})^2$	51
Figure 2.10 Le résultat de la gravure d'étain. Les carrés noirs sont couverts par la couche d'étain. La partie blanche dans le schéma présente la position de la couche de nickel. L'incertitude (le changement de la largeur du carré après la gravure) est proche de 60 μm	53
Figure 2.11 Instrument utilisé pour la première soudure.	55
Figure 2.12 Des plaques céramiques et de l'échantillon avec et sans diviseurs.	55
Figure 2.13 La coupe du matériau thermoélectrique et les pattes qui en résultent.	56
Figure 2.14 Instrument servant à aligner les deux parties de module pour la seconde soudure. La surface de la cavité est de $6.67\text{mm} \times 6.67\text{mm}$	58
Figure 2.15 Le schéma d'instrument d'essai de traction. Dans notre projet, A_i est égal à 25 mm^2	59
Figure 3.1 Image par microscopie optique d'un échantillon d'alliage TE de type n après la coupe par une scie RFK Diamond Touch Technology.....	60
Figure 3.2 Comparaison des profils schématiques des différents types d'échantillons. Le procédé d'attaque chimique est décrit dans la section 2.3.3.	61
Figure 3.3 La résistance mécanique des semi-conducteurs de type n et de type p pour différentes conditions d'attaque chimique.	64
Figure 3.4 La vitesse de dépôt de nickel en fonction de la température de la solution.....	65
Figure 3.5 La vitesse de dépôt de nickel en fonction du nombre de fois où la solution est utilisée.	66

Figure 3.6 La résistance en tension de type p pour trois conditions d'attaque chimique. Les conditions d'attaque chimique sont A, B et C.....	67
Figure 3.7 La résistance mécanique en tension d'un échantillon de type p en fonction du mouillage et de l'épaisseur d'étain.....	69
Figure 3.8 La couche de résine SPR220-3 après le développement. La grandeur du carré est présentée dans le Tableau 3.5. La résine résiduelle n'existe pas dans la Figure a), mais se trouve partout dans la Figure b).	71
Figure 3.9 La couche de résine SPR220-7 après le développement. Le résultat du développement est présenté dans le Tableau 3.6. La résine résiduelle est peu présente dans la Figure a), mais existe partout dans la Figure b).	72
Figure 3.10 La déformation de la couche de résine sur un échantillon de type n. La photo (a) montre un carré d'arête de 643 μm recouvert de résine SPR220-3. La photo (b) montre un carré recouvert de SPR220-7 où la largeur du carré est 650 μm . La couleur et le contraste différents viennent de l'intensité différente de lumière du microscope.	74
Figure 3.11 Les photos des carrés pour les trois étapes avec la résine SPR220-3. La grandeur du carré de Figure (a) est environ 643 μm . Les échelles des Figure (b) et (c) sont identiques à celle de la Figure (a). La couche d'étain est gravée dans la Figure (c) pour mesurer l'arête du carré (de nickel).....	75
Figure 3.12 Les photos des carrés pour les trois étapes avec la résine SPR220-7. La grandeur du carré de la Figure (a) est environ 650 μm . Les échelles des Figure (b) et (c) sont identiques à celle de la Figure (a).	76
Figure 3.13 La vitesse de gravure d'étain en fonction de la température de la solution de gravure dans l'acide concentré à 0.67%.	78
Figure 3.14 La vitesse de la gravure d'étain en fonction de la concentration d'acide nitrique, à 24 °C.....	79
Figure 3.15 La vitesse de gravure de nickel en fonction de la température de solution. La proportion d'hydruure d'ammonium dans la solution est de 85%.	83

- Figure 3.16 Vitesse de gravure de nickel en fonction de la proportion d'hydruure d'ammonium lorsque la température de la solution d'attaque est de 50°C.84
- Figure 3.17 Le résultat de première soudure. La photo a) montre la plaque céramique avec les conducteurs de cuivre. La photo b) montre deux plaques céramiques soudées sur une plaque d'alliage thermoélectrique. L'épaisseur de la couche d'étain est de 10 μm . Le phénomène de la sur-gravure de la couche d'étain causée par l'inhomogénéité de l'épaisseur (de la couche d'étain) est petit.86
- Figure 3.18 Le demi-dispositif de type p après brasage et coupe des pattes.....86
- Figure 3.19 Le dispositif produit par notre procédé avec deux fils électriques. Il y a 17 couples (des pattes de type n et de type p) dans une surface de 6.65mm \times 6.65mm. La longueur des pattes est de 1 mm.87
- Figure 4.1 Les surfaces brisées des échantillons après l'essai de traction. La photo a) présente l'exemple d'une surface brisée dans l'interface Ni-semi-conducteur. La photo b) présente la surface brisée dans le semi-conducteur [VAS 2006].93
- Figure 4.2 La bordure des carrés n'est pas verticale et réfléchit moins de lumières vers la caméra.95
- Figure 4.3 Les sections transversales des dispositifs thermoélectriques. La photo a) montre la section transversale d'une patte de notre dispositif où il y a peu d'alliage excédentaire dont l'épaisseur est d'environ 50 μm . La photo b) montre la section transversale de notre dispositif dans le cas où il y a plus d'alliage de brasage excédentaire dont l'épaisseur est d'environ 100 μm . Nous observons que l'alliage excédentaire forme un cylindre. La photo c) présentée par M. Kishi [KIS 1999] montre l'alliage excédentaire poussé vers l'extérieur des pattes.....97

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

I	Courant électrique (A)
J	Densité de courant électrique ($A. cm^{-2}$)
Q	Flux de chaleur ($J. cm^{-2}. s^{-1}$)
Q_n	Flux de chaleur à travers la tige de type n ($J. cm^{-2}. s^{-1}$)
Q_p	Flux de chaleur à travers la tige de type p ($J. cm^{-2}. s^{-1}$)
Q_h	Flux de chaleur à travers le dispositif ($J. cm^{-2}. s^{-1}$)
A_n	Section de la tige de type n (cm^2)
A_p	Section de la tige de type p (cm^2)
T	Température (K)
ΔT_{max}	Maximum de la différence de la température entre deux côtés des dispositifs (K)
Z	Figure de Mérite (K^{-1})
Z_c	Figure de Mérite expérimentale (K^{-1})
α	Coefficient de Seebeck ($V.K^{-1}$)
λ	Conductivité thermique ($W. K^{-1}. m^{-1}$)
λ_n	Conductivité thermique de la tige de type n ($W. K^{-1}. m^{-1}$)
λ_p	Conductivité thermique de la tige de type p ($W. K^{-1}. m^{-1}$)
π	Coefficient de Peltier (V)
π_n	Coefficient de Peltier de la tige de type n (V)
π_p	Coefficient de Peltier de la tige de type p (V)
ρ	Résistivité ($\Omega.m^{-1}$)
τ	Coefficient de Thomson ($V.K^{-1}$)
σ	Résistance à la traction (Pa)

P	Force de traction (N)
A_i	Aire de l'éprouvette des essais de traction (m^2)
η	Coefficient de performance
W_L	Puissance produite ($J. s^{-1}$)
F	Fréquence d'oscillation (Hz)
S	Pression statique (kg/mm^2)
H_0	Dureté Brinell (BHN)
R	Rayon des abrasifs (mm)
Y	Amplitude de vibration (mm)

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A – Le protocole du Polissage.....	108
ANNEXE B –Le protocole de l’attaque chimique.....	109
ANNEXE C –Le protocole du plaquage non-électrolytique de nickel.....	114
ANNEXE D –Le protocole du plaquage électrolytique d’étain pur.....	118
ANNEXE E –Le protocole de la photolithographie.....	120
ANNEXE F –Le protocole de la gravure d’étain.....	122
ANNEXE G –Le protocole de la gravure de nickel.....	123
ANNEXE H –Le protocole de la première soudure.....	124
ANNEXE I –Le protocole de la coupe de module.....	126
ANNEXE J –Le protocole de la deuxième soudure.....	127

INTRODUCTION

On peut constater facilement que dans le XX^{ième} siècle, le besoin de production d'énergie, par exemple de l'énergie électrique, a augmenté, ce qui permet de prévoir une continuation de cette tendance pour les années à venir. Ainsi les ingénieurs cherchent des nouvelles sources d'énergie électrique. En même temps, les moyens traditionnels de production d'énergie électrique se traduisent souvent par une mauvaise influence sur l'environnement. En conséquence, l'économie d'énergie devient un sujet important qui permettrait de protéger l'environnement et d'augmenter l'énergie utilisable.

Les technologies de conversion d'énergie basées sur les matériaux thermoélectriques peuvent aider à économiser de l'énergie et profitent du contexte favorable au développement de sources moins polluantes. Par exemple les générateurs thermoélectriques qui transforment la chaleur perdue en énergie électrique peuvent être appliqués dans le moteur d'automobile, les grandes usines industrielles, les appareils microélectroniques, etc. Ce type de générateur, basé sur l'effet Seebeck, possède une longue durée de vie à cause de sa structure simple. D'autres types de dispositifs thermoélectriques sont les modules de refroidissement Peltier. Ce type de dispositif possède aussi une longue durée de vie et des dimensions variées.

Les matériaux thermoélectriques complexes (clathrates, skutterudites, matériaux nanostructurés) possèdent des figures de mérite élevées ($1 < ZT < 4$)¹. Cependant, les coûts élevés et les petites tailles (par exemple, les nanostructures à base de nano-fils quantiques) limitent leurs applications. Les figures de mérite des matériaux massifs conventionnels sont plus faibles ($ZT \approx 1$) mais ils sont moins coûteux, possèdent généralement de meilleures propriétés mécaniques, et sont généralement mieux adaptés pour la plupart des applications de conversion d'énergie. À cause de ces avantages, ils sont utilisés dans les dispositifs commerciaux.

1

Voir la section 1.1.2, équation 1.17 pour une définition précise de la figure de mérite adimensionnelle ZT

Dans le domaine des dispositifs à base de matériaux massifs conventionnels, les procédés de fabrication traditionnels des modules thermoélectriques fonctionnent bien pour des dispositifs dont la séparation entre le côté chaud et le côté froid (la longueur des pattes du module) est plus grande que 1 mm. Cependant, les applications requérant des modules à haute densité de puissance demandent des dispositifs dont la longueur des pattes est de 200 à 500 μm . Le développement de nouveaux procédés de fabrication de modules devient donc nécessaire.

Les travaux de recherche menés dans le cadre de cette maîtrise s'inscrivent dans cette perspective. Nous développons une séquence de procédés basée sur l'adaptation des technologies de microfabrication traditionnelles de la micro-électronique. Nous délimitons des pattes thermoélectriques (en utilisant l'alliage Bi_2Te_3 produit par l'extrusion) par un procédé de microfabrication par photolithographie et gravure chimique. La couche de résine protège la couche d'étain utilisée comme alliage de brasage des pattes. La couche d'étain des parties indésirables des échantillons est gravée par la gravure chimique isotrope. Les échantillons sont soudés aux pièces céramiques (Al_2O_3). Puis, les parties indésirables des échantillons sont coupées pour ne dégager que les pattes du module. Nous réussissons à fabriquer ainsi un demi-module. Deux demi-modules de type n et p ainsi produits sont assemblés afin de constituer un module complet. Notre projet montre un moyen de production de micro-dispositifs. Les résultats nous aident à la miniaturisation future des dispositifs.

Dans un premier temps, nous présentons les notions de base et la revue bibliographique dans le chapitre 1. Nous présentons les équations qui régissent les phénomènes thermoélectriques, le fonctionnement d'un couple thermoélectrique, la simulation des contraintes d'un dispositif Peltier et l'histoire de développement des alliages à base de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ et de production des dispositifs. Ce chapitre est complété par une description des traitements de surface et une présentation des notions de base sur les tolérances de microfabrication.

Nous décrivons notre approche dans le deuxième chapitre par les différentes étapes du procédé de fabrication des modules. Les détails des procédés sont présentés en annexe. Les résultats des expériences qui supportent les procédés décrits dans le deuxième chapitre constituent le troisième chapitre de ce mémoire. Nous analysons les avantages et les points faibles des procédés dans le quatrième chapitre. La conclusion porte sur les résultats des procédés développés et les perspectives d'améliorations futures.

CHAPITRE 1 NOTIONS PRÉLIMINAIRES

Dans ce chapitre nous commençons par une révision rapide des bases théoriques qui nous permettra de présenter les phénomènes thermoélectriques (TE) importants ainsi que la structure de base d'un module TE (section 1.1.2). Puis nous allons introduire les différentes familles de matériaux TE.

1.1 Les bases théoriques des dispositifs thermoélectriques

L'effet Seebeck est découvert par Seebeck en 1821. Puis, les recherches sur des matériaux et les applications thermoélectriques ont commencé depuis plusieurs décennies. Par exemple, l'application des générateurs thermoélectriques a commencé autour de 1930 [IOF 1957]. Dans cette section, nous présentons les bases théoriques des phénomènes thermoélectriques et la structure des dispositifs.

1.1.1 Thermoélectricité

Nous allons considérer les principaux effets : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson [IOF 1957].

L'effet Seebeck : lorsque les deux bouts d'un conducteur sont exposés à une différence de température, il y a création d'une différence de potentiel électrique, que l'on appelle une force thermo électromotrice (*FTEM*) ΔV .

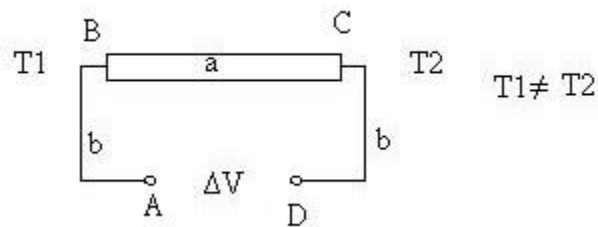


Figure 1.1 L'effet Seebeck. α_a et α_b sont les pouvoirs thermoélectriques des matériaux a et b.

$$\Delta V = (\alpha_a - \alpha_b)(T_1 - T_2) \quad (\text{Équation 1.1})$$

Noter que l'on peut définir le pouvoir thermoélectrique α (ainsi connu comme le coefficient de Seebeck) pour chaque matériau comme étant le coefficient qui permet d'exprimer le champ électrique \vec{E} généré par un gradient de température, par la relation $\vec{E} = \alpha \nabla T$, la mesure de la force thermo électromotrice doit se faire par des jonctions. En effet, selon la figure 1.1 :

$$FTEM = \Delta V = \int_A^D \vec{E} \cdot d\vec{l} = \int_A^D \alpha \nabla T \cdot d\vec{l} = \int_A^B \alpha_b \nabla T \cdot d\vec{l} + \int_B^C \alpha_a \nabla T \cdot d\vec{l} + \int_C^D \alpha_b \nabla T \cdot d\vec{l}$$

$$FTEM = \Delta V = \int_A^B \alpha_b dT + \int_C^D \alpha_b dT + \int_B^C \alpha_a dT = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_a - \alpha_b) dT$$

L'effet Peltier : si au lieu de considérer un circuit ouvert, on fait passer un courant comme illustré dans la Figure 1.2 dont la densité est J , celle-ci s'accompagne d'un courant thermique (voir Équation 1.2). Lorsque $\pi_b > \pi_a$, le courant thermique de droite à gauche (Figure 1.2) indique qu'il y a la génération de chaleur à la jonction à température T_1 , et une perte de chaleur à la jonction à température T_2 . Ceci est exprimé par l'Équation 1.3 pour la jonction à gauche, la conséquence est $T_1 > T_2$.

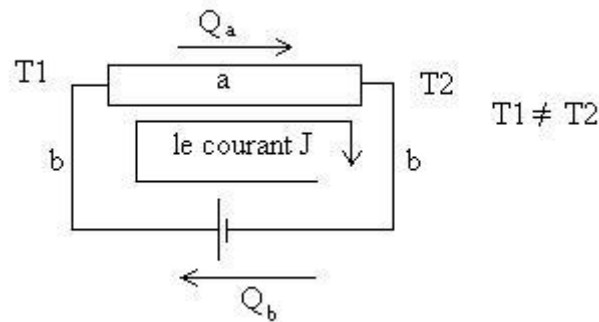


Figure 1.2 L'effet Peltier. π_a et π_b sont les coefficients Peltier des matériaux a et b.

$$Q_a = \pi_a J, Q_b = \pi_b J \quad (\text{Équation 1.2})$$

$$Q_{\text{jonction à gauche}} = (\pi_b - \pi_a) J = \pi_{ba} J > 0 \quad (\text{Équation 1.3})$$

L'effet Thomson définit une chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps lorsqu'un courant électrique de densité J traverse une région d'un matériau homogène ayant un gradient de température.

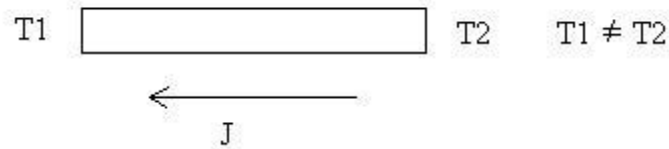


Figure 1.3 L'effet Thomson.

Le coefficient Thomson τ , quantité qui peut être positive ou négative, permet de décrire la génération ou l'absorption de chaleur par unité de volume dans un matériau homogène en présence d'un courant.

$$-\nabla \cdot \vec{Q} = \tau \vec{J} \cdot \nabla T \quad (\text{Équation 1.4})$$

Nous pouvons aussi démontrer les relations de Thomson (Équation 1.5a et 1.5b).

$$\pi_{ab} = \alpha_{ab} T \quad (\text{Équation 1.5a})$$

$$\tau = -T \frac{d\alpha}{dT} \Rightarrow \tau_{ab} = -T \frac{d\pi_{ab}}{dT} \quad (\text{Équation 1.5b})$$

1.1.2 La structure principale d'un dispositif

La Figure 1.4 représente un modèle de module thermoélectrique.

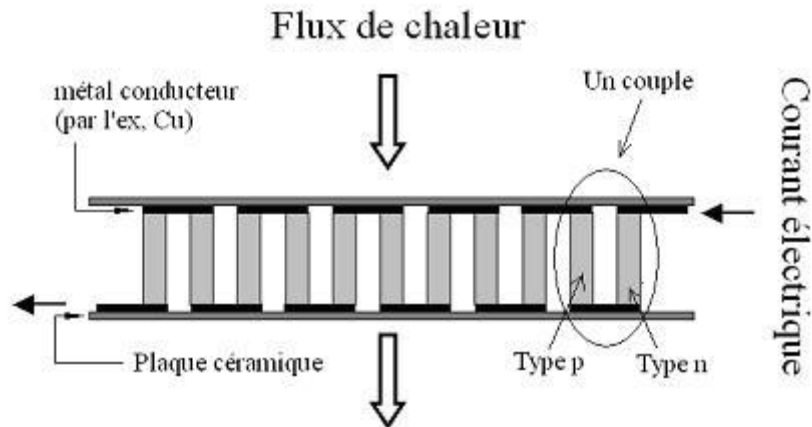


Figure 1.4 Le schéma d'un dispositif de refroidissement [ROW 2006].

Le dispositif est constitué de couples connectés électriquement en série mais thermiquement en parallèle. Chaque couple est constitué par une patte de semi-conducteur de type n et une patte de semi-conducteur de type p. Des couples sont connectés en série par un métal conducteur (le cuivre, en général) pour maximiser la capacité de réfrigération.

Lorsque la courant électrique transverse les pattes, la chaleur est absorbée à une jonction (par exemple, la plaque en bas) et ressort par une autre jonction (dans ce cas, la plaque en haut).

La Figure 1.5 présente un couple de pattes.

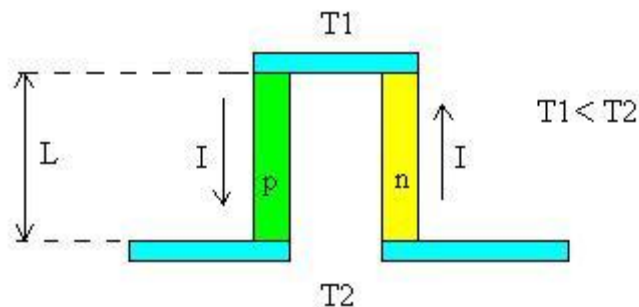


Figure 1.5 Un couple dans un dispositif de refroidissement.

Les flux de chaleur circulant dans chaque patte sont présentés par les Équations 1.6 et 1.7.

$$Q_p = \pi_p I - \lambda_p \frac{A_p}{L} \Delta T - \frac{1}{2} I^2 \rho_p \frac{L}{A_p} \quad (\text{Équation 1.6})$$

$$Q_n = -\pi_n I - \lambda_n \frac{A_n}{L} \Delta T - \frac{1}{2} I^2 \rho_n \frac{L}{A_n} \quad (\text{Équation 1.7})$$

Où A_n , λ_n , π_n et ρ_n sont respectivement la section de la tige, la conductivité thermique, le coefficient de Peltier et la résistivité du matériau de type n. La notation est similaire pour le matériau de type p

En utilisant la relation de Thomson 1.5a, nous récrivons les Équations 1.6 et 1.7.

$$Q_p = \alpha_p IT - \lambda_p \frac{A_p}{L} \Delta T - \frac{1}{2} I^2 \rho_p \frac{L}{A_p} \quad (\text{Équation 1.8})$$

$$Q_n = -\alpha_n IT - \lambda_n \frac{A_n}{L} \Delta T - \frac{1}{2} I^2 \rho_n \frac{L}{A_n} \quad (\text{Équation 1.9})$$

$$Q = Q_n + Q_p = (\alpha_p - \alpha_n) IT - \lambda \Delta T - \frac{1}{2} I^2 R, \quad (\text{Équation 1.10})$$

$$\text{Avec } \lambda = \lambda_p \frac{A_p}{L} + \lambda_n \frac{A_n}{L}; R = \rho_p \frac{L}{A_p} + \rho_n \frac{L}{A_n} \quad (\text{Équation 1.11})$$

Nous utilisons $\frac{dQ}{dI} = 0$ pour trouver les valeurs maximums de I , Q et ΔT , soit I_{\max} ,

Q_{\max} et ΔT_{\max} des dispositifs.

$$I_{\max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)}{R} T; Q_{\max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2 T^2}{2R} - \lambda \Delta T \quad (\text{Équation 1.12})$$

$$\text{et pour } Q_{\max} = 0, \text{ nous trouvons } \Delta T_{\max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2 T^2}{2\lambda R} \quad (\text{Équation 1.13})$$

Puis, nous introduisons la figure de mérite Z du couple dans la formule de ΔT_{\max} .

$$\Delta T_{\max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2 T^2}{2\lambda R} = \frac{1}{2} Z_c T^2 \quad , \quad (\text{Équation 1.14})$$

$$\text{Avec } Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\lambda R} \quad (\text{Équation 1.15})$$

$$\text{La définition expérimentale de } Z_c \text{ est } Z_c = \frac{2\Delta T_{\max}}{T^2} \quad (\text{Équation 1.16})$$

La performance d'un matériau thermoélectrique par contre est normalement exprimée par la figure de mérite adimensionnelle ZT , où la quantité Z est reliée à la conductivité thermique, la résistivité électrique et au coefficient de Seebeck par :

$$Z \equiv \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} \quad (\text{Équation 1.17})$$

La valeur de ZT est généralement proche de 1 dans les matériaux souvent utilisés pour les applications thermoélectriques.

1.1.3 L'application des modules thermoélectriques

Un dispositif thermoélectrique (TE) peut transformer directement de la chaleur en électricité (un générateur TE) ou il peut déplacer la chaleur (refroidir) en appliquant un courant électrique. Il y a donc deux applications principales : la réfrigération et la génération d'électricité.

La réfrigération thermoélectrique permet de pomper la chaleur d'un objet par application d'un courant électrique. En comparant avec la réfrigération classique utilisant des cycles de compression-détente, elle est plus fiable et précise. Deux autres avantages de la réfrigération thermoélectrique sont l'absence de bruit et de vibration.

Par exemple, on utilise l'effet Peltier dans les dispositifs électro-optiques [SEM 2006]. Le laser à semi-conducteur fonctionne dans une gamme de température de 140 à 300K. Nous pouvons utiliser un module à effet Peltier traditionnel pour baisser et contrôler sa température. Selon le type et modèle de laser, la température de

fonctionnement et la densité de chaleur émise sont différentes. On doit donc choisir un design convenable de module de refroidissement pour les différents types de laser. La Figure 1.6 montre quelques modèles de dispositifs Peltier multi-étages. La capacité de refroidissement augmente avec le nombre d'étages. Le maximum de la différence de température est d'environ 75°C pour le dispositif à un étage et de 125°C pour quatre étages.

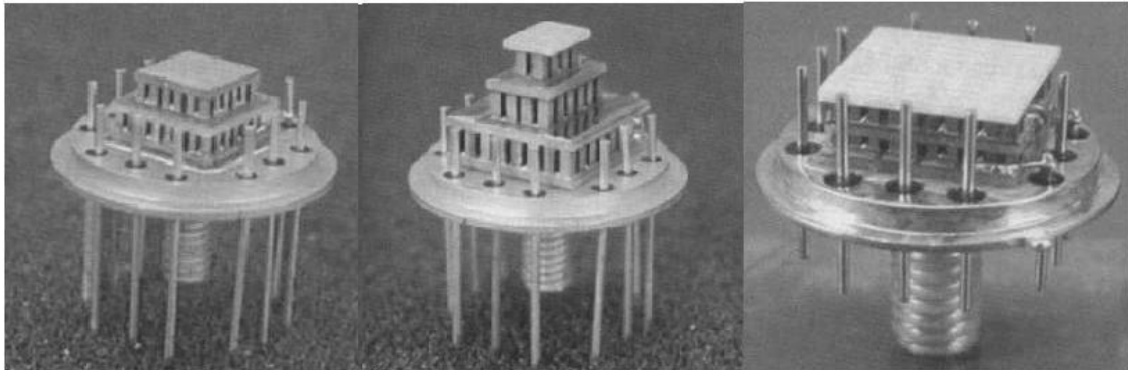


Figure 1.6 Différents dispositifs Peltier pour les lasers à semi-conducteur [SEM 2006]. La dimension du dispositif du bas est de $(9.6 \text{ mm})^2$. Le dispositif du haut est de $(3.2 \text{ mm})^2$ pour la structure de trois étages et de $(6.4 \text{ mm})^2$ pour deux étages.

Les avantages de la génération d'électricité par l'effet thermoélectrique sont la fiabilité, la durabilité et la faible dimension des dispositifs. À cause de la dimension ajustable du générateur thermoélectrique, il est facile de générer l'électricité en utilisant des sources de chaleur existantes inutilisées.

Par exemple, Il y a environ 30 à 35% de la chaleur qui est rejetée dans l'atmosphère dans plusieurs applications industrielles, telle une fonderie d'aluminium. [KIJ 2006]. Un système de générateur thermoélectrique peut transformer la chaleur inutilisée en énergie électrique. La Figure 1.7 montre un tel système de génération d'électricité qui utilise la chaleur rejetée [KIJ 2006].

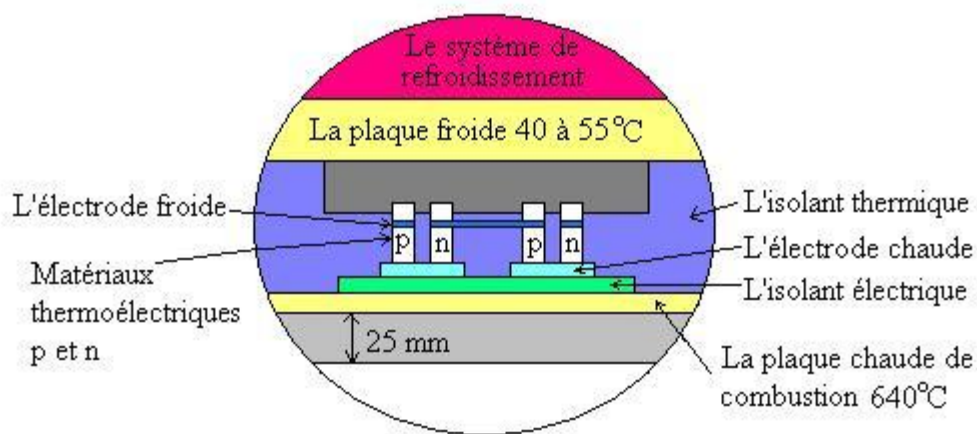


Figure 1.7 La structure d'un système de générateur thermoélectrique proposé pour des usines industrielles [KIJ 2006].

1.1.4 Le développement des alliages Bi_2Te_3

Les alliages à base de tellure de bismuth ont été proposés dans les années 1950 pour les applications de refroidissement [IOF 1956]. Dans l'année 1954, un maximum de différence de température de 26°C a été produit par un dispositif Peltier qui est composé par l'alliage de type p et le bismuth [GOL 1954]. La différence a monté à 40°C en remplaçant le bismuth par l'alliage de type n dans l'année qui a suivi [GOL 1955]. Une optimisation des couples a permis d'augmenter la différence de température à 65°C dans l'année 1958 [GOL 1958].

Une grande amélioration de la performance d'alliages est amenée par le mélange d'antimoine-tellure et de bismuth-sélénium. La théorie de mélange est proposée par Ioffe [IOF 1956]. Puis, la recherche de Rosi a montré que la figure de mérite ZT de nouveaux alliages était proche de 1 et le maximum de différence de température était d'environ 80°C [ROS 1959].

Les recherches sur les alliages de tellure de bismuth continuent. Nous n'améliorons pas beaucoup la figure de mérite ZT qui est toujours située autour de 1 à la température ambiante. La Figure 1.8 montre les valeurs de ZT de différents matériaux thermoélectriques [EL 2004]. Cependant, il y a d'autres moyens pour améliorer la

performance des alliages thermoélectriques. Par exemple, l'alliage CsBi_4Te_6 dont les couches de tellure de bismuth sont séparées par les ions Cs^+ possède une valeur de $ZT = 0.82$ à 225 K (la valeur de ZT est plus grande que 1 à plus haute température) [CHU 2000]. Dans la même gamme de température, celle de l'alliage $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ est de 0.7 (par la Figure 1.8, ZT est de 1.1 autour de 330 K). Les procédés d'extrusion peuvent aligner les grains et améliorer la résistance mécanique des alliages en même temps [ROY 2007][VAS 2002].

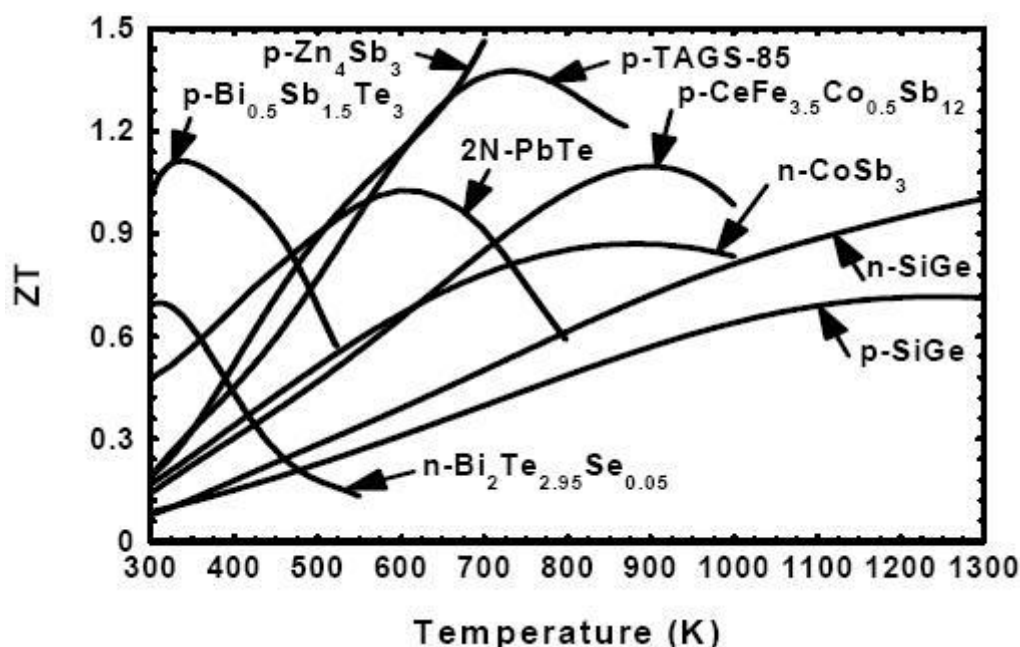


Figure 1.8 La figure de mérite ZT de différents matériaux thermoélectriques [EL 2004].

Outre les matériaux traditionnels, la valeur de ZT peut augmenter dans certaines conditions spéciales. Polvani montre que la figure de mérite atteint 2.2 sous une pression de 9 GPa avec un échantillon de type p $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$ [POL 2001]. Hicks et Dresselhaus calculent l'amélioration possible de la valeur de ZT lorsque les dimensions sont diminuées à l'ordre des nanomètres [HIC 1993]. Harman a vérifié expérimentalement cette théorie. Il a observé l'augmentation de la conductivité électrique et trouvé une valeur ZT de 1.6 avec l'alliage de PbTe-PbSe [HAR 2002]. La structure de super réseau utilise la nano-structuration du matériau pour augmenter la figure de mérite par la décroissance de la conductivité thermique. Venkatasubramanian a montré une valeur de

ZT de 2.4 pour le type p et de 1.6 pour le type n en utilisant la structure super réseau à base d'alliages de Bi_2Te_3 et de Sb_2Te_3 [VEN 2001].

Goldsmid a estimé que la limite théorique de la valeur de ZT est 4 pour les matériaux conventionnels [GOL 1986]. Cette limite n'est pas dépassée jusqu'à aujourd'hui. Puis, en étudiant les nano-fils de bismuth et de Bi-Sb, quelques chercheurs estiment que la limite de ZT peut aller jusqu'à 20 [LIN 2000] [RAB 2001] [GOL 2003].

1.1.5 Le développement de micro-dispositifs Peltier ou de génération

Le but de la miniaturisation de dispositifs thermoélectriques est d'augmenter le coefficient de performance (COP), défini par :

$$\eta = \frac{W_L}{Q_h} \quad (\text{Équation 1.18})$$

où W_L est la puissance produite et Q_h est le flux de chaleur à travers le dispositif

Ceci permet d'augmenter les applications pratiques des dispositifs (voir par exemple le générateur TE d'une montre [KIS 1999]). Semenyuk a montré que la valeur de COP de dispositifs est meilleure lorsque les longueurs des pattes sont de 50 à 200 μm [SEM 2001]. Les micro-dispositifs peuvent être utilisés dans les domaines micro-électroniques [SEM 2006]. Le Tableau 1.1 montre l'évolution de la miniaturisation de dispositifs Peltier avec des pattes courtes [SEM 2006]. La Figure 1.9 montre le COP d'un module de génération d'énergie électrique (TEG) [KEI 2006]. Le symbole ΔT_{max} dans le Tableau 1.1 représente la différence de la température entre le côté chaud et le côté froid.

Tableau 1.1 La performance des dispositifs Peltier avec des matériaux conventionnels.

La performance des mini-dispositifs avec des pattes courtes				
L'année	Modules	Pattes thermoélectriques		ΔT_{max} (K) mesurée à 30°C
		Longueur (μm)	Matériaux	
1967 [SEM 1967]	Un couple	130	Tellurure de bismuth produit par la compression à haute température. $Z=1.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	38
1994 [SEM 1994]	20 couples	100	Tellurure de bismuth produit par extrusion, $Z=2.6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	50
1997 [SEM 1997]	120 couples	200	Tellurure de bismuth produit par extrusion, $Z=2.6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	67
2001 [SEM 2001] [SEM 2002]	Structure de multiples étages	200	Tellurure de bismuth produit par extrusion, $Z=3.02 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	71 à 119
2006 [SEM 2006]	18 couples	200	Tellurure de bismuth produit par extrusion, $Z=3.02 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	71
		130	Tellurure de bismuth produit par extrusion, $Z=3.02 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	64

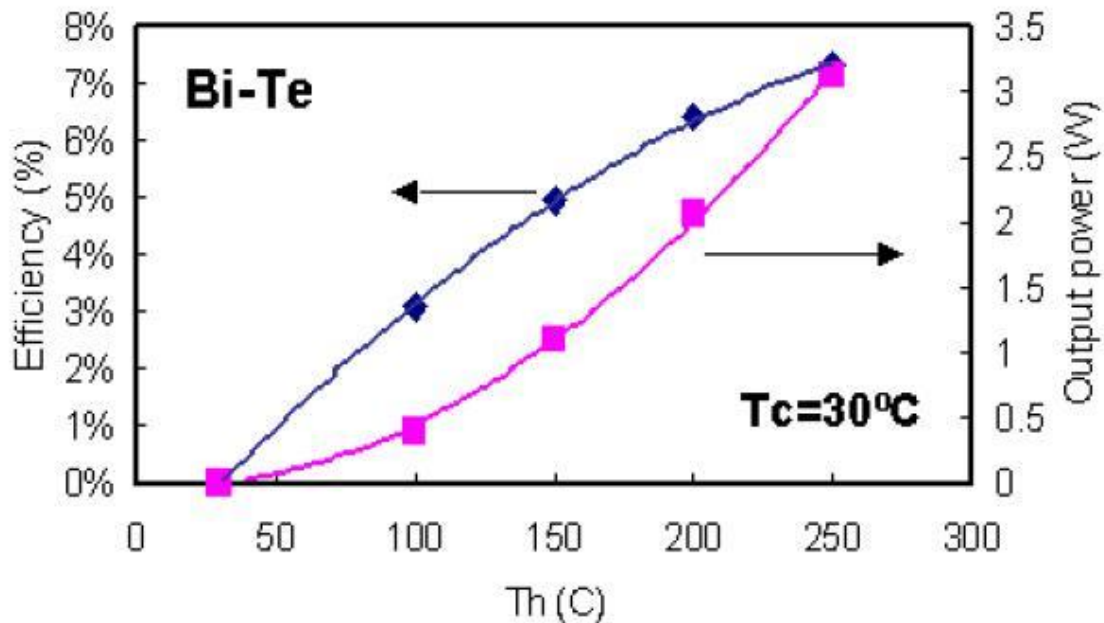


Figure 1.9 Le COP et la puissance produite d'un TEG dont $T_{\text{chaud maximale}} = 280^\circ\text{C}$ et $T_{\text{froide}} = 30^\circ\text{C}$ [KEI 2006].

Aujourd'hui, nous trouvons des résultats de recherche ainsi que des produits commercialisés dont les micromodules sont faits de couches minces, de couches épaisses et des pattes courtes. Les couches minces dont l'épaisseur est moins de $10\ \mu\text{m}$ sont généralement produites par le procédé MOCVD. Par contre, les dispositifs à couches épaisses (de 10 à $50\ \mu\text{m}$) sont produits généralement par le dépôt électrochimique. Les pattes courtes sont coupées des matériaux massifs par une scie ou par électro-érosion. Puis, les modules sont produits par l'assemblage de pattes ou par une série de procédés de microfabrication. Les Figures 1.10 et 1.11 montrent les modules de couches minces et à couche épaisse. Les Figures 1.12 et 1.13 montrent les étapes de production de dispositifs par l'assemblage de pattes et la microfabrication.

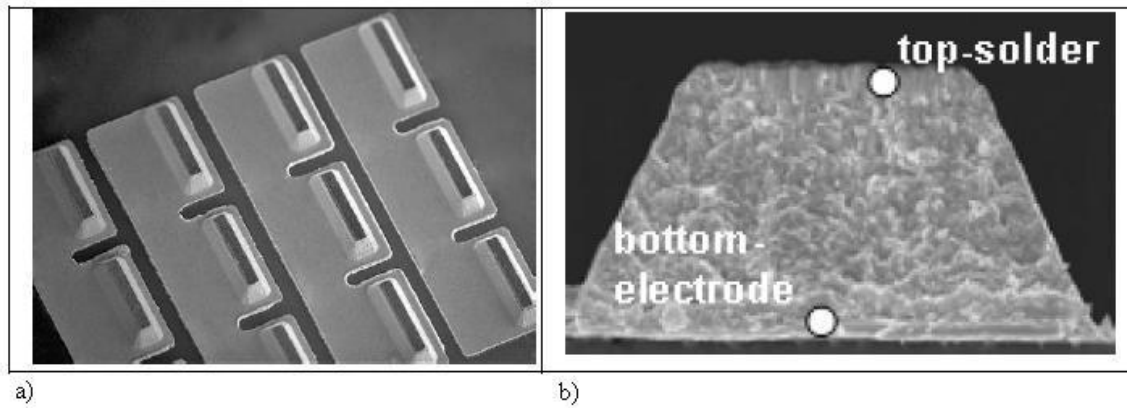


Figure 1.10 Les photos de MEB d'un module de couches minces. La photo a) montre douze pattes après la gravure sèche. La photo b) montre la section transversale d'une patte. La hauteur de la patte est environ 20 μm [BOT 2005].

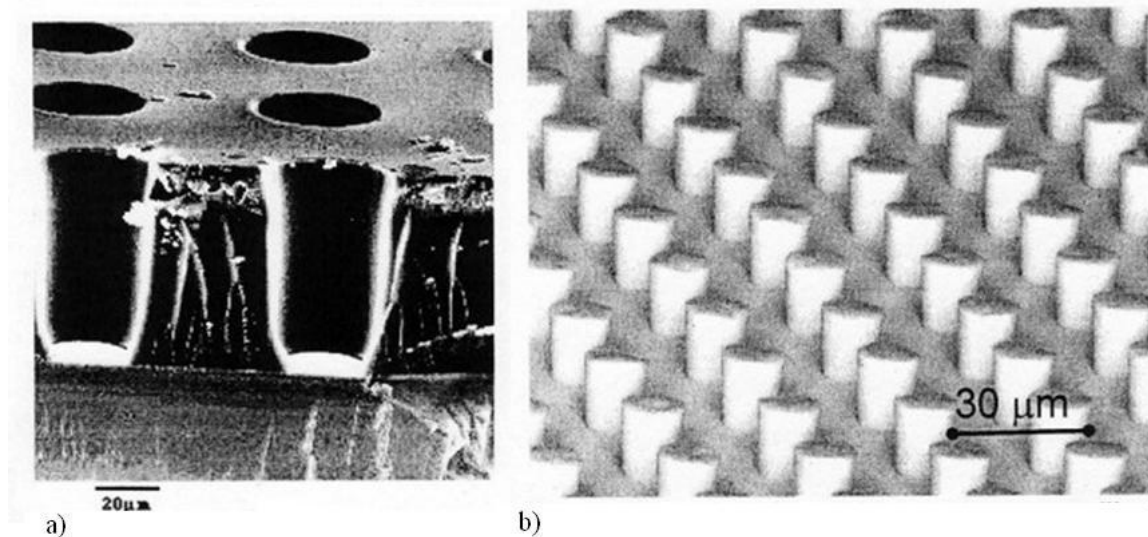


Figure 1.11 Les photos d'un module à couche épaisse. La photo a) montre la section transversale de la couche de résine, préalable au dépôt. Les trous sont laissés pour le dépôt des matériaux thermoélectriques. La photo b) montre les pattes déposées sur un substrat de Si, après avoir dissous la résine [FLE 1999].

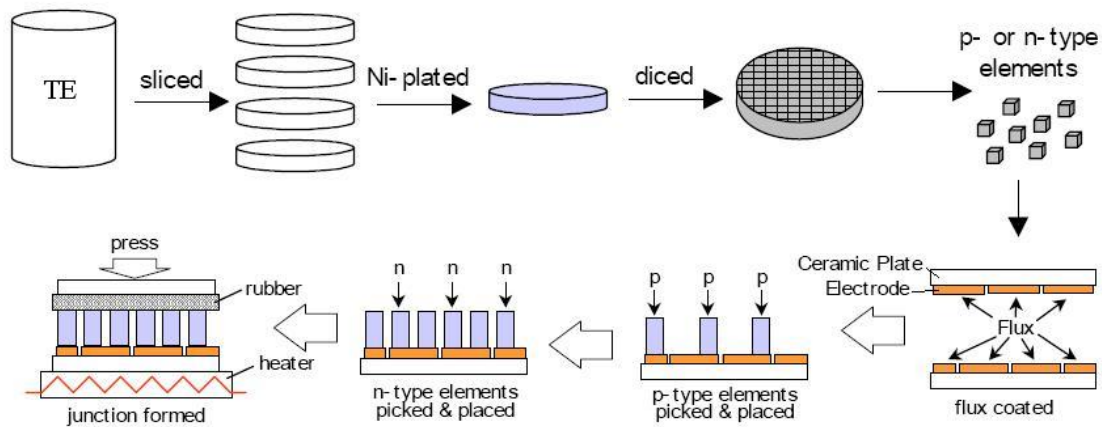


Figure 1.12 Un exemple d'un procédé traditionnel de production des dispositifs. Les pattes courtes sont coupées d'une tige d'alliage crû par une méthode de croissance directionnelle, puis les pattes sont assemblées pour produire le module [TAK 2004].

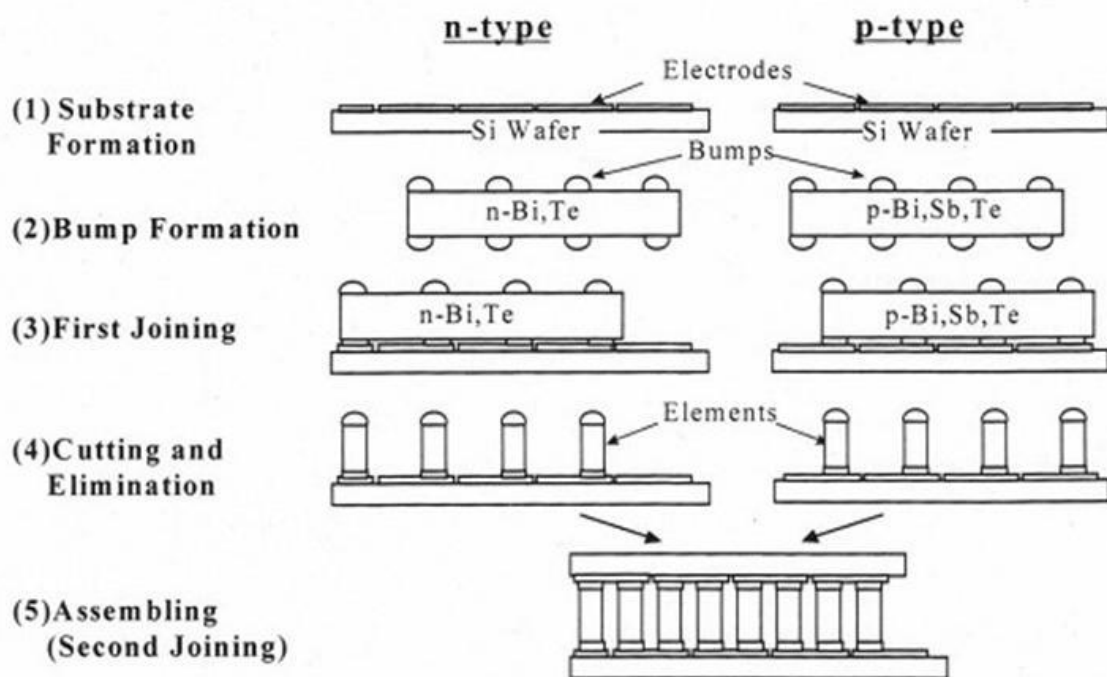


Figure 1.13 La fabrication de micro-générateur par une série de procédés de microfabrication [KIS 1999].

Le Tableau 1.2 énumère quelques procédés de fabrication de micro-dispositifs [SEM 2006].

Tableau 1.2 Différents procédés de production des micro-dispositifs.

L'année et l'auteur	Dispositifs	Pattes TE			ΔT_{max} (K)
		Longueur (μm)	Matériaux	Procédé de fabrication	
1984 Hava et al. [HAV 1984].	Monolithique Peltier pour laser	350	n- GaAs	Micro-fabrication	2
1985 [DUT 1985].	Monolithique Peltier pour laser	100	n- InP	Micro-fabrication	2.5 mesurée à 30°C
1991 [BER 1991].	Monolithique Peltier pour laser	100	n- GaAs	Micro-fabrication	7.5 mesurée à 30°C
2001 Venkatasubramanian et al. [VEN 2001].	Peltier micro couple	5	Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 Type p, superlattice, $ZT = 2.4$	MOCVD	32 mesurée à 25°C
2001 [FAN 2001].	Peltier micro couple	Quelques μm	SiGe/Si superlattice	Micro-fabrication	4.2 mesurée à 25°C

Tableau 1.2 (suite) : Différents procédés de production des micro-dispositifs.

L'année et l'auteur	Dispositifs	Pattes TE			ΔT_{max} (K)
		Longueur (μm)	Matériaux	Procédé de fabrication	
2003 Snyder et al. [SNY 2003].	TEC, 126 couples	20	Bi_2Te_3	Procédé électro-chimique	2 mesurée à 82°C
2005 Sharp et al. [SHA 2005].	Hybride Peltier micro couple	130	$(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$, type p, macro-structure	Procédé électro-chimique	15 mesurée à 23°C
		50	Bi_2Te_3 , type n, nano-fil		
2006 Venkatasubramanian [VEN 2006].	16 couples Micro TEC	4 à 8	Bi_2Te_3 , superlattice, $ZT = 2$	MOCVD	35 mesurée à 25°C
	8 couples Micro TEC				40
2006 Bottner et al. [BOT 2006].	Peltier Micro TEC	10 à 20	Couche à base de Bi_2Te_3 Poly-cristallin		32 mesurée à 85°C

1.1.6 Les contraintes mécaniques dans un dispositif Peltier

Le dispositif Peltier est un assemblage de plusieurs matériaux : l'étain, le nickel, la céramique Al_2O_3 et les matériaux thermoélectriques. La différence de température des deux extrémités et les coefficients d'expansion thermique différents causent des contraintes mécaniques à l'intérieur des dispositifs. Une simulation numérique d'un module de 17 couples de pattes et de dimension de $(6.8 \text{ mm})^2$ montre la répartition des contraintes mécaniques causée par les gradients de température [THI 2008]. Les petits rectangles dans la Figure 1.14 correspondent à la taille du maillage utilisé lors de la simulation.

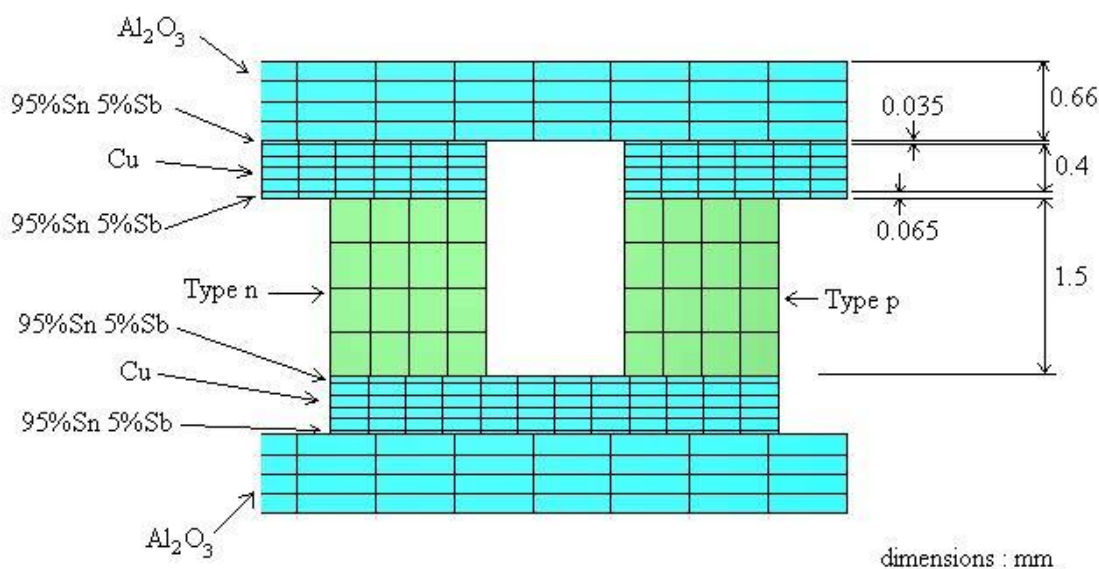


Figure 1.14 Le schéma de simulation de dispositif Peltier [THI 2008].

Les conditions de la simulation sont présentées dans le Tableau 1.3 et la Figure 1.15 montre le résultat de la simulation.

Tableau 1.3 Les conditions de la simulation thermomécanique.

La simulation thermomécanique	
Température d'équilibre	20°C
Températures	$T_c = 120^\circ\text{C}$; $T_f = 20^\circ\text{C}$
Face chaude	libre
Transport de chaleur	Conduction seulement
Régime permanent	Oui

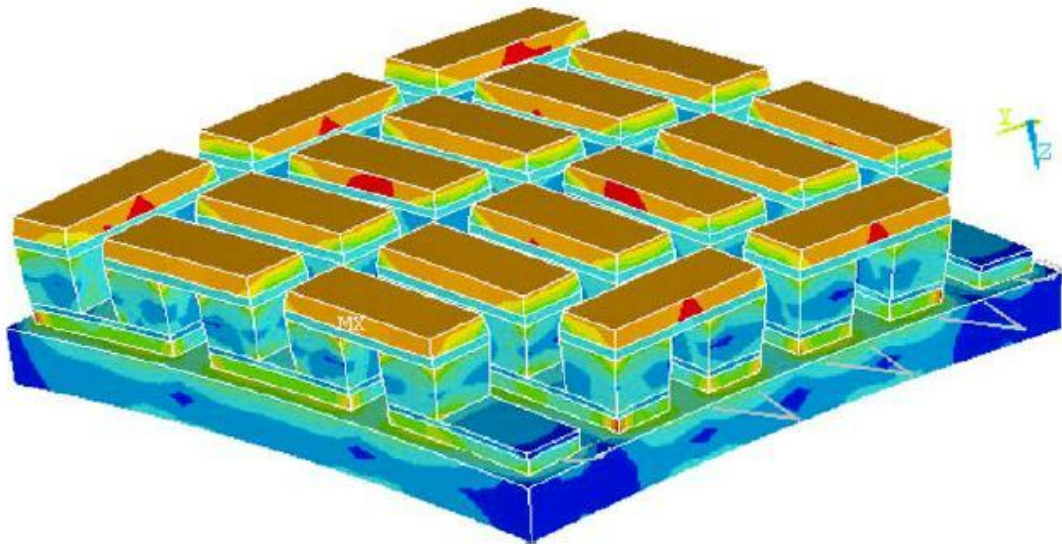


Figure 1.15 Le résultat de la simulation numérique où la différence de la température imposée est de 100°C [THI 2008]. La couleur rouge représente la contrainte Von Mises maximum de l'ordre de 40 MPa. La base est le côté froid dont la température est de 20°C. La couleur bleu représente une contrainte basse de l'ordre de 25 MPa.

Par la Figure 1.15, nous voyons la distribution des contraintes Von Mises dans le dispositif. Cette simulation nous montre la grandeur des contraintes soutenues des dispositifs.

1.2 Les traitements de la surface

Le but de notre projet est de développer une séquence de procédés pour la microfabrication des dispositifs. Cette séquence débute par la coupe des tiges d'alliage thermoélectrique pour se terminer par l'assemblage des demi-dispositifs. Les procédés utilisés sont décrits dans le chapitre 2. Nous développons ces procédés en nous référant aux recherches des autres ingénieurs. Nous présentons ces références et théories dans cette section.

1.2.1 La coupe

La coupe mécanique est un procédé simple que nous utilisons pour diviser la tige et obtenir des plaquettes et ainsi pour obtenir les pattes des dispositifs à partir des plaquettes. Il y a beaucoup de facteurs à contrôler, par exemple, la dureté du matériau de scie, le refroidissement et la température pendant la coupe du procédé, etc. [WAR 1991]. La Figure 1.16 montre schématiquement les paramètres ayant un impact sur les résultats de la coupe.

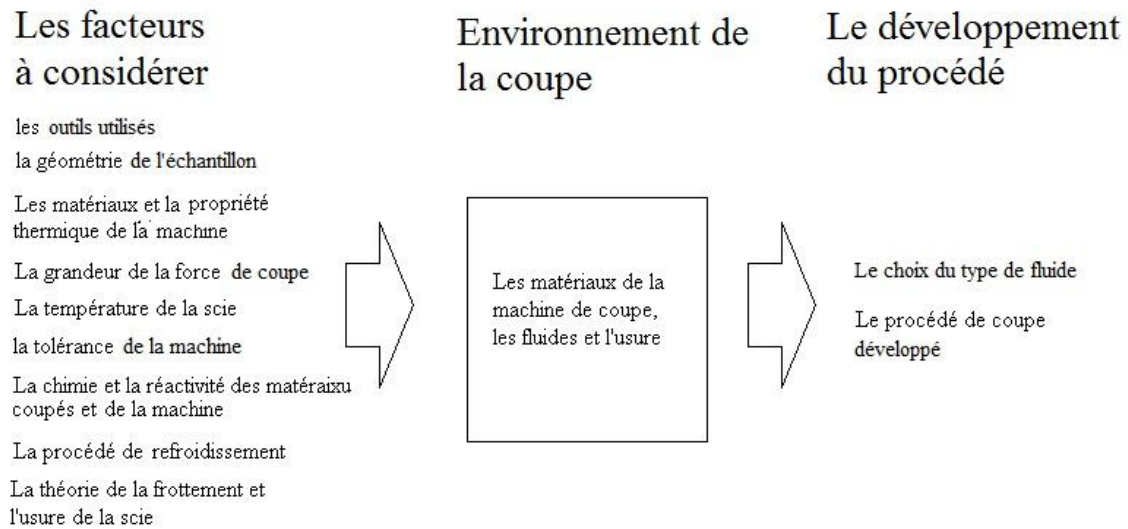


Figure 1.16 Les paramètres de la coupe.

Pour planifier un procédé de coupe, il faut bien connaître les propriétés des matériaux (des échantillons, de la scie, etc.). Puis, il faut choisir la vitesse de la coupe, le procédé de refroidissement, etc. Nous présentons les éléments à la base du choix de la scie dans cette section. Le Tableau 1.4 montre les caractéristiques des matériaux de la scie.

Tableau 1.4 Les caractéristiques des matériaux des scies et des échantillons [WAR 1991].

Les matériaux de la scie, leurs applications et leurs compatibilités			
Le matériau de la scie	Les échantillons compatibles	La vitesse de coupe (vitesse d'avancement de la scie)	Remarques
La scie enduite	Les fontes, les alliages d'acier inoxydable	0.5 à 5 m/s	Les fragments risquent de se coller ensemble pendant la coupe
Céramique	Les fontes, Les alliages de Ni, les plastiques	> 2.5 m/s	
Diamant	Cu et Al pur, les alliages de Si-Al, les ciments, les verres	> 2.5 m/s	Pas idéal pour Co, Ni, Ti et Zr
Nitrure de bore	Les alliages d'acier durs, nickel pur et les alliages de Ni	0.5 à 5 m/s	Convenable pour la plupart des matériaux qui ne sont pas convenables pour la scie à diamant

Beaucoup de défauts sont produits pendant la coupe. La coupe laisse des traces de scie et produit une surface rugueuse. Des débris de matériaux thermoélectriques sont souvent collés sur la surface. La microstructure de la surface est déformée par les

contraintes externes associées à la coupe. Les détails des défauts causés par la coupe peuvent être trouvés dans le livre de Warren [WAR 1991].

Après la coupe, une certaine épaisseur de matériaux à la surface doit être enlevée pour réussir une surface sans contrainte résiduelle et avec une microstructure acceptable. Le polissage est un procédé généralement utilisé.

1.2.2 Le polissage

Le but du polissage est d'enlever les défauts de microstructure produits pendant la coupe. Pendant le polissage, la chaleur est produite par la friction causée par l'application d'une force externe sur l'échantillon. Cela indique que le polissage produit aussi des défauts. Pour diminuer ces défauts, il faut faire des polissages subséquents avec des abrasifs de plus en plus fins. Les dommages à enlever dans chaque phase de polissage correspondent à ceux produits par la dernière étape de polissage.

Pour planifier le polissage, il faut considérer des fluides, la géométrie de la surface, la tolérance, etc. La Figure 1.17 présente les paramètres du polissage.

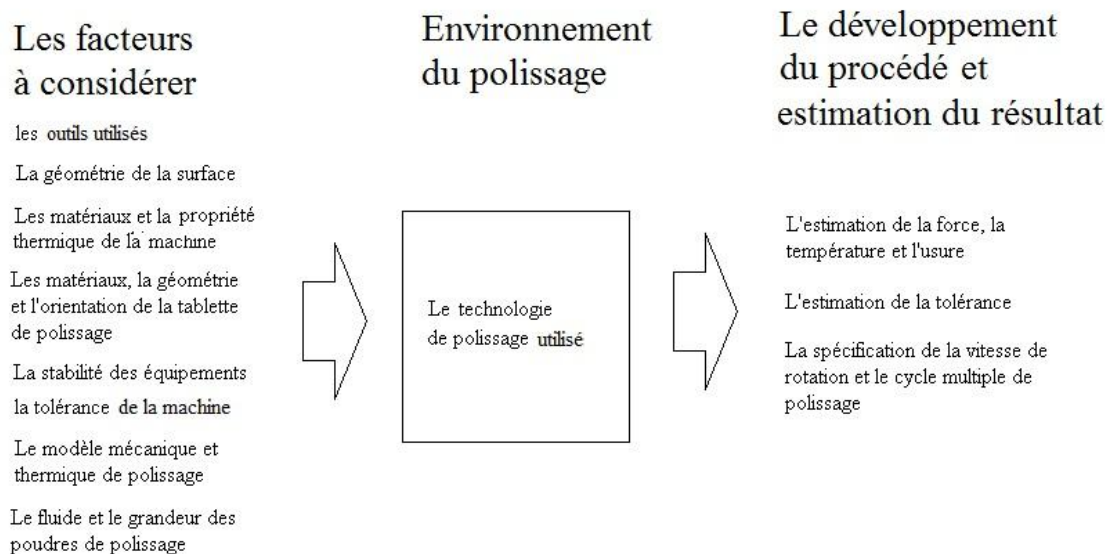


Figure 1.17 Les paramètres du polissage [WAR 1991].

Dans le polissage, nous devons optimiser la force appliquée sur la surface de polissage, la vitesse de rotation et la vitesse de polissage. Nous présentons dans cette section les paramètres du polissage en comparant avec la coupe. Le Tableau 1.5 montre la comparaison entre la coupe et le polissage.

Tableau 1.5 La comparaison entre la coupe et le polissage [WAR 1991].

La quantité	La coupe	Le polissage
L'énergie spécifique (J/mm ³)	1 à 2	2 à 10
La tolérance (mm)	0.1 à 1	0.01 à 0.1
La rugosité de la surface (μm)	1 à 2	0.1 à 0.2
La taille des fragments (mm)	0.1 à 1	0.01 à 0.1
L'angle de traitement de l'échantillon avec la tablette de polissage (avec la normale)	-5° à 30°	-30° à 5°

La profondeur de pénétration dépend de la taille des abrasifs, la force et la vitesse de rotation de la meule. La Figure 1.18 présente la section transversale de la tablette de polissage. D_s est le diamètre de la roue abrasive, a est la profondeur de polissage qui n'est pas un paramètre fixe. Nous savons que la force et la taille des abrasifs influencent la valeur de a .

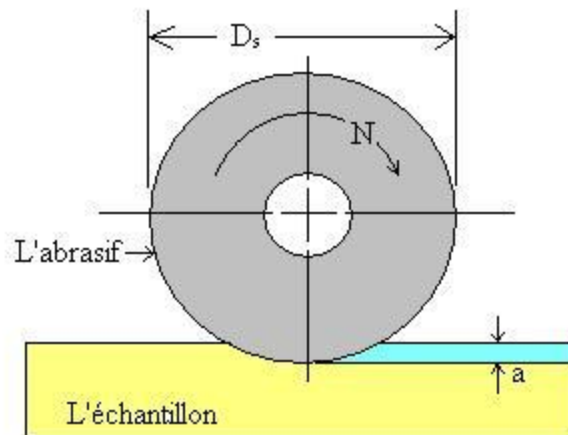


Figure 1.18 La couche enlevée de profondeur a et la grandeur de la roue abrasive D_s [WAR 1991].

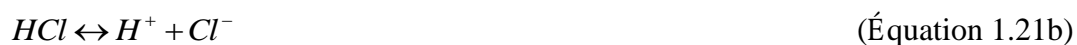
La chaleur de friction peut causer des dommages sur l'échantillon; il faut donc refroidir pendant la coupe. La circulation d'eau est utilisée pendant le polissage pour diminuer la température de l'échantillon. Un autre but d'utilisation de l'eau est d'enlever des abrasifs collés et des débris des matériaux thermoélectriques. Nous faisons le polissage en diminuant les tailles des abrasifs consécutivement pour obtenir une surface plane. Le nettoyage (par l'eau ou acétone selon le type d'échantillon) est nécessaire après chaque phase de polissage pour enlever les débris restés sur la surface.

1.2.3 L'effet de l'attaque chimique

Dans le projet, l'attaque chimique suit l'étape du polissage. Il existe des défauts sur la surface après le polissage causés par la chaleur de friction. L'attaque chimique enlève la couche externe et élimine les défauts dans les matériaux.

Le procédé d'attaque chimique est basé sur le procédé développé par Frédéric Roy [ROY 2007]. Ilzycer utilise le mélange HCl : HNO₃ pour révéler les joints de grains des alliages Bi-Sb-Te-Se [ILZ 1980]. L'acide nitrique (HNO₃) joue le rôle d'agent oxydant (réagissant avec le Bi). L'acide chlorhydrique (HCl) est l'agent complexant permettant de garder le Te et le Se en solution.

Une proportion spéciale de mélange (3HCl : 1HNO₃) s'appelle « eau régale » qui peut dissoudre la couche d'oxyde et générer une certaine rugosité de surface [CHA 2005]. Les équations chimiques 1.19 à 1.21 montrent les réactions chimiques de l'eau régale. La couche d'oxyde est dissoute par les ions Cl⁻. Puis, la complémentarité entre les ions (surtout NO₂⁻) présents dans la solution permet l'oxydation rapide de la surface qui n'est pas désirable. Nous traitons, par la suite, la surface avec de l'acide sulfurique concentré pour dissocier le TeO₂ et le SeO₂.



1.2.4 L'effet du bain à ultrason

Le bain à ultrason favorise l'effet de traitement de surface. La surface est plus propre et plus homogène avec l'ultrason à cause des vibrations.

Les applications industrielles des machines de nettoyage ultrasonique ont commencé dans les années 1950 [HAS 2005]. La fréquence d'ultrason est environ 18 à 20 kHz. Le bain fournit une oscillation dont l'amplitude est de 10 à 40 μm . L'oscillation ajoute une pression statique aux grains de la surface. Avec le bain à ultrason, l'eau a un effet de cavitation qui permet d'arracher de la surface les structures granulaires plus fragiles.

Nous utilisons le pourcentage d'enlèvement des matériaux MRR pour quantifier l'effet de l'ultrason. L'équation 1.22 montre le calcul de MRR .

$$MRR = 5.9F \left(\frac{S}{H_0} \right) R^{0.5} Y^{0.5} \quad (\text{Équation 1.22})$$

où F = la fréquence d'oscillation (Hz),

S = la pression statique (kg/mm^2),

H_0 = la dureté Brinell (BHN),

R = le rayon des abrasifs (mm),

Y = l'amplitude de vibration (mm)

Le Tableau 1.6 montre les valeurs MRR de quelques matériaux [HAS 2005]. Cependant, nous ne trouvons pas la valeur MRR des alliages thermoélectriques dans la référence.

Tableau 1.6 Les effets du bain à ultrason pour les différents matériaux.

Matériaux	<i>MRR (%)</i>
Le verre	100
Le cuivre	66
Le tungstène	4.8
Le titane	4.0
L'acier	3.9
L'acier chromé	1.4

1.3 Barrière de diffusion

Dans la production des dispositifs, une couche de nickel est déposée entre les matériaux thermoélectriques et l'alliage de soudure qui est généralement un alliage d'étain [LAN 2008]. Le but est d'empêcher ou de ralentir l'interdiffusion des éléments, par exemple, la diffusion d'étain vers les matériaux thermoélectriques se fait après 50 heures à une température de 200°C [LAN 2008]. Cette barrière de diffusion peut ralentir la vitesse de diffusion. Sans elle, l'alliage de soudure en contact avec les pattes diffuserait à l'intérieur des matériaux thermoélectriques et en affecterait les propriétés mécaniques et thermoélectriques. La Figure 1.19 montre la diffusion de nickel et d'étain dans l'alliage de tellurure de bismuth.

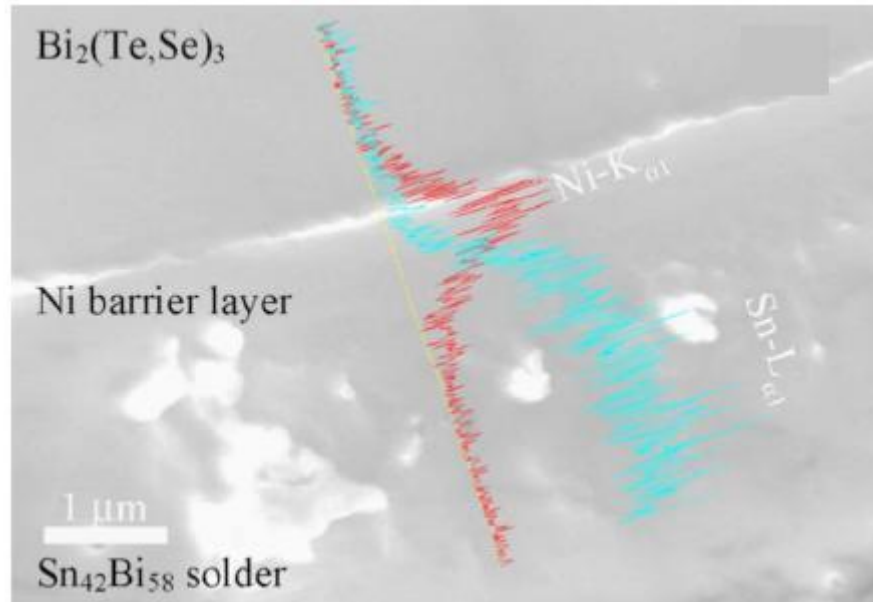


Figure 1.19 La photo MEB de l'alliage de tellure de bismuth $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ de type n. L'analyse EDS montre la teneur en éléments [LAN 2008].

Le nickel n'est pas le seul métal de barrière de diffusion. Kacsich a utilisé du Ta-Si-N comme barrière de diffusion [KAC 1998]. Puis, le platine est un autre choix possible. Le platine offre une bonne protection à 200°C, mais n'est pas stable à 350°C. En comparant avec l'alliage Ta-Si-N, le nickel a une résistivité électrique 50 fois plus faible. Cependant, Duchenko et Dybkov montrent la croissance du composé NiBi_3 à l'interface du nickel et du bismuth à 250 °C après quelques heures de recuit [DUC 1995]. Neuhaus et Herzig ont étudié le coefficient de diffusion du tellure et de l'antimoine dans le nickel [NEU 1989A, NEU 1989B]. Les coefficients sont de $2.3 \times 10^{-27} \text{ m}^2/\text{s}$ (Te) et $4.0 \times 10^{-28} \text{ m}^2/\text{s}$ (Bi) à environ 300 °C.

1.4 Microfabrication

1.4.1 Les types de résines

La résine sert à protéger la couche métallique pendant la gravure chimique. Il y a deux choix de résine généralement utilisées : la résine positive et la négative. La résine positive devient soluble après l'exposition aux rayons ultra-violets. L'image obtenue après le développement est identique au design du masque. D'un autre côté, l'image obtenue de la résine négative est

complémentaire à celle du design du masque. Le Tableau 1.7 présente les caractéristiques des deux résines [MEU 2001].

Tableau 1.7 Les caractéristiques des deux types de résines.

Caractéristiques	Positive	Négative	Remarques
Coût	Économique	Cher	
Produits de développement	Solution basique aqueuse (KOH, NaOH)		
Résolution	<0.5 μm	>2 μm	La résine positive a tendance à enfler au développement
Vitesse de développement	Faible	élevée	
Résistance à la gravure chimique liquide	Bonne	EXCELLENTE	
Couverture des marches	Bonne	Faible	
Sensibilité à l'UV	Faible	Bonne	

1.4.2 Les résines SPR220-3 et SPR220-7

Lorsque la surface des échantillons n'est pas très plane, les épaisseurs des résines doivent être assez grandes pour couvrir les marches de la surface. Nous présentons les résines SPR220-3 et SPR220-7 dans cette section. Les épaisseurs des ces deux résines sont respectivement autour de 3 et 7 μm . Les mesures d'épaisseurs des résines sont faites par la compagnie Rohm and Hass Electronic Materials. La Figure 20 montre les épaisseurs des résines en fonction de la vitesse de rotation. En pratique, nous observons que le programme de Spinner (la vitesse et le temps de rotation) influence l'épaisseur de la résine et ainsi le temps de développement.

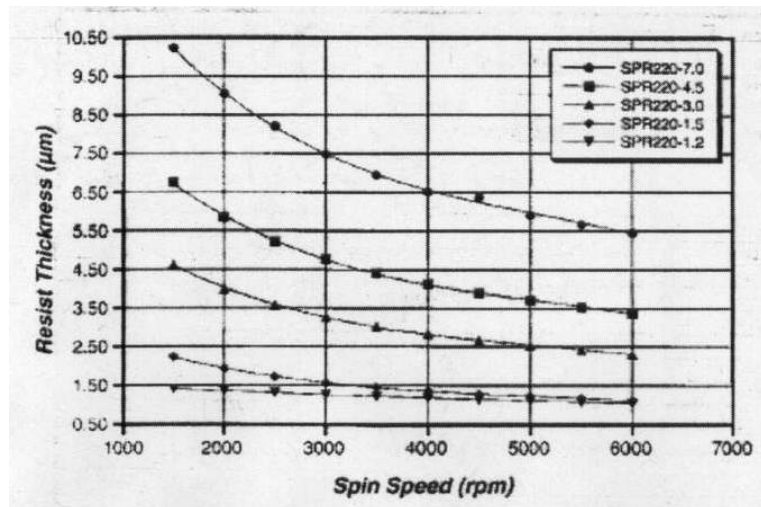


Figure 1.20 Les épaisseurs des résines SPR220-3 et SPR220-7 en fonction de la vitesse de rotation du substrat (fourni par la compagnie Rohm and Hass Electronic Materials).

La Figure 1.21 est fournie par la compagnie Rohm and Hass Electronic Materials et montre les profils de la couche de résine SPR220-3 après le développement. Par les profils, nous observons la déformation du contour de design.

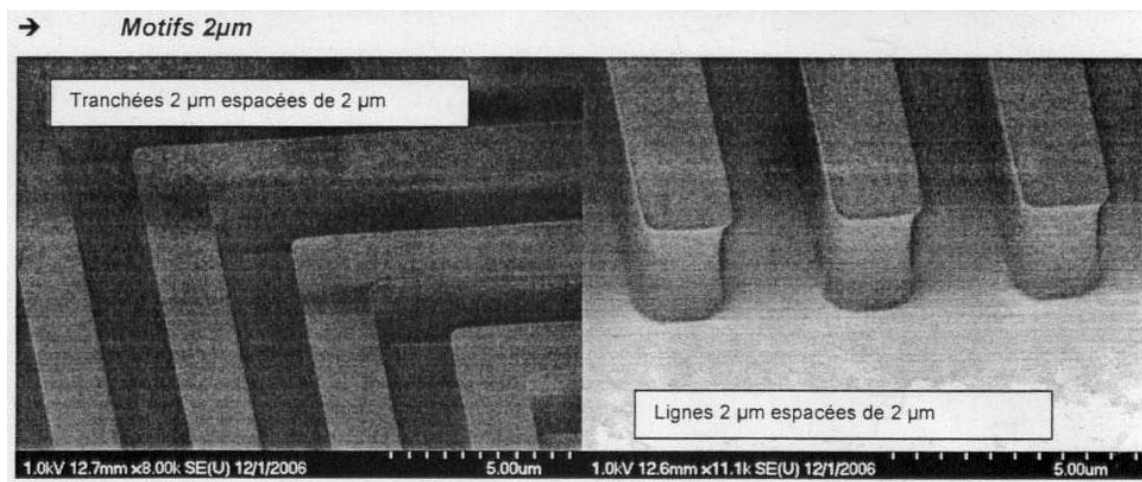


Figure 1.21 Les photos de MEB montrent les profils de la couche de résine SPR220-3 après le développement (fourni par la compagnie Rohm and Hass Electronic Materials).

1.4.3 La gravure d'étain

Nous présentons les procédés de gravure d'étain pur et des alliages à base d'étain dans cette section. Nous observons que les procédés développés pour alliages à base d'étain peuvent aussi graver l'étain pur. La gravure d'étain est faite par voie chimique humide. La solution utilisée est suggérée par George Vander Voort [GEO 1984]. Les Tableaux 1.8 et 1.9 présentent les solutions de gravure.

Tableau 1.8 Solutions de gravure pour l'enlèvement des macrostructures [GEO 1984].

Matériaux à graver	Solution de gravure	Remarques
Sn pur	1 à 5 % HCl dans l'alcool	La gravure est isotrope
Sn pur L'alliage Sn-Sb L'alliage Sn-Sb-Pb	10 % HCl dans l'eau	La solution pour le procédé électrolytique
Sn pur	10g sulfamide d'ammonium dans 100 ml d'eau	La gravure est isotrope
L'alliage Sn-Pb	HNO ₃ (1) : C ₂ H ₄ O ₂ (1) : glycérine (8)	La gravure est isotrope

Tableau 1.9 Solutions de gravure pour l'enlèvement des microstructures.

La gravure des microstructures		
Les matériaux à graver	La solution de gravure	Remarques
L'alliage de Sn	10 % HNO ₃ dans l'eau	La gravure est isotrope
L'alliage Sn-Pb	50 ml glycérine + 2 gouttes HNO ₃ + 4 gouttes HF	La vitesse de gravure n'est pas très rapide
L'alliage de Sn	10 ml HNO ₃ + 90 ml d'eau + 5 g CrO ₃	La gravure est isotrope

1.4.4 La gravure de nickel

Il y a plusieurs moyens de gravure pour le nickel. K.B. Jung utilise un moyen de gravure sèche [JUN 1997]. La gravure est faite par un plasma dans un système de résonance cyclotron électronique (ECR en anglais) dont la fréquence est 2.45 GHz. La vitesse de gravure est environ 3 µm par minute à 80°C.

M. Nakayama a gravé la couche de nickel par les ions à l'aide d'un masque [NAK 1998]. La gravure est faite par les ions Ga^+ à 100 keV. La densité d'ions est $10^{17}/\text{cm}^2$ qui peut graver 30 nm de nickel. La proportion est environ 2.5 atomes par ion. Toutefois, nous ne connaissons pas la vitesse de gravure.

Arai utilise la gravure électrochimique dans la solution de 0.05M H_2SO_4 [ARA 2003]. L'échantillon est fait de multicouches de cuivre et de nickel. La solution grave les couches de nickel mais ne grave pas le cuivre. La Figure 1.22 montre l'échantillon après 150 s de gravure.

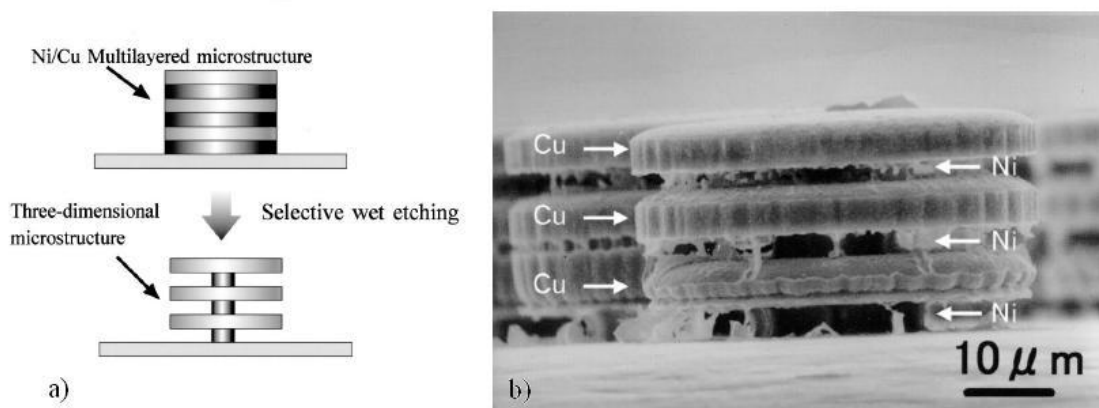


Figure 1.22 Gravure du nickel après 150 s d'exposition à la solution. La Figure a) montre la structure de l'échantillon. La Figure b) montre l'échantillon après la gravure.

1.4.5 La résolution de la photolithographie

La résolution de la photolithographie est limitée par plusieurs facteurs. En pratique, les procédés de (i) développement de la résine et (ii) de gravure par voie chimique humide peuvent diminuer la résolution maximale du contour obtenu. Autre que ces facteurs pratiques, la résolution maximale de la photolithographie est limitée par l'appareil et la longueur d'onde de l'UV utilisé.

La limite de résolution et les incertitudes sont inévitables. Il y a plusieurs facteurs qui influencent la résolution : le critère de Rayleigh et le critère de Rayleigh en projection [MEU 2001]. La résolution obtenue est limitée par le critère qui possède le plus grand effet. Dans la condition de la photolithographie que la longueur d'onde de l'UV est de l'ordre de 400 nm, le critère de

Raleigh est de l'ordre de $2\text{ }\mu\text{m}$ et le critère de Raleigh en projection est de l'ordre de $0.5\text{ }\mu\text{m}$.
L'incertitude inévitable est donc de l'ordre de $2\text{ }\mu\text{m}$.

CHAPITRE 2 LES PROCÉDÉS DE FABRICATION ET LES TECHNIQUES UTILISÉES

2.1 Introduction

Le développement de dispositifs thermoélectriques à haute densité de puissance nécessite plusieurs procédés de fabrication. De la coupe des échantillons à l'assemblage de dispositifs, nous faisons attention aux détails et améliorons chaque procédé pour optimiser la qualité des dispositifs fabriqués à partir de nos matériaux extrudés. Dans ce chapitre, nous présentons les procédés de fabrication, les appareils et les techniques utilisées dans le laboratoire de microfabrication de l'École Polytechnique de Montréal pour la fabrication de modules thermoélectriques. Les protocoles des procédés que nous avons adoptés sont donnés en annexe.

2.2 La présentation de profil de dispositifs et le processus de fabrication

À la Figure 2.1 nous présentons un schéma de la séquence des procédés de microfabrication que nous avons proposée pour arriver à un module thermoélectrique de génération d'électricité à partir d'une tige de matériaux TE extrudé dans nos laboratoires.

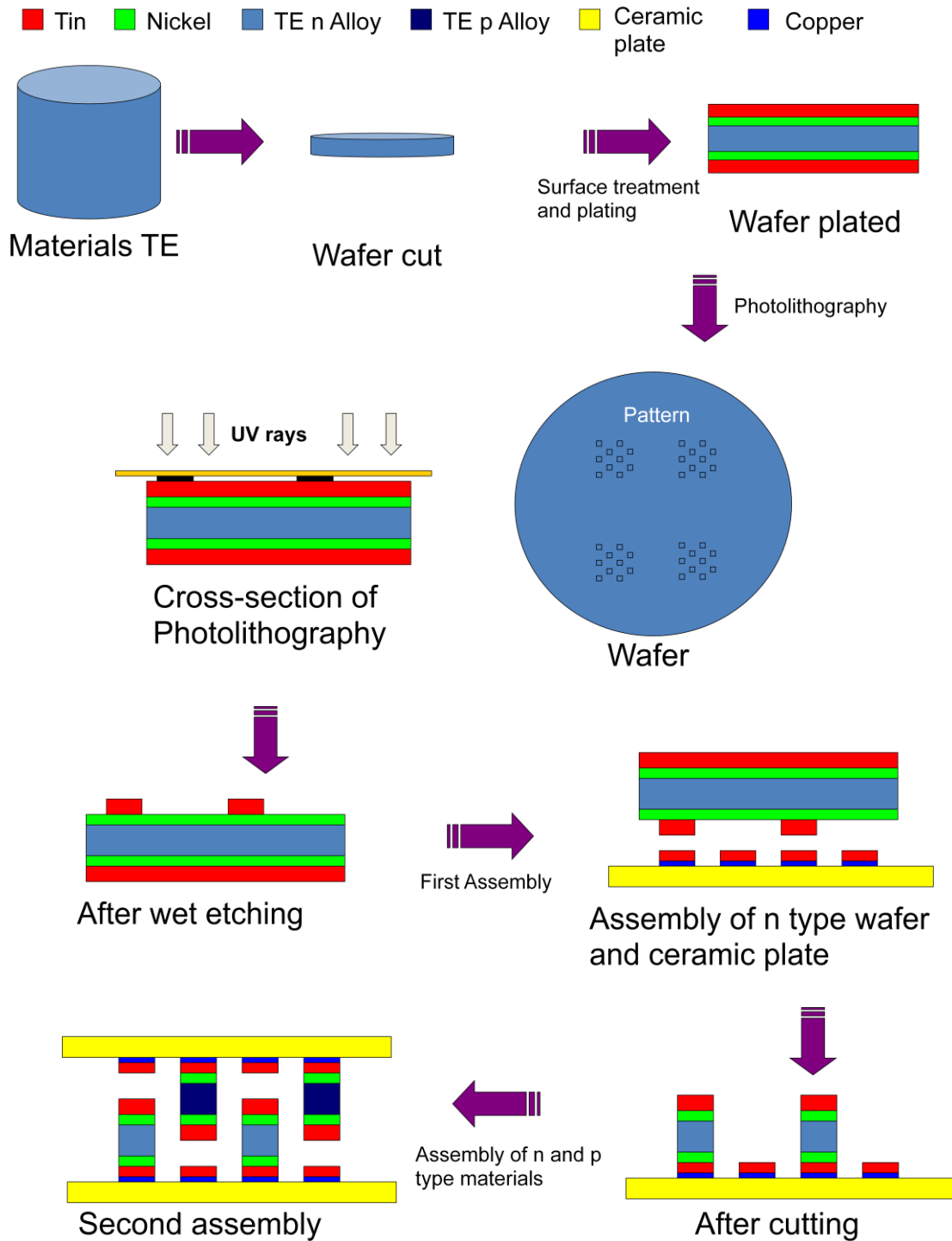


Figure 2.1 Schéma de la séquence des procédés de microfabrication.

Si l'on regarde le module assemblé (dernière figure dans le schéma), on peut voir que le niveau du bas est le substrat. Le substrat est fait d'alumine, une céramique isolante

électrique qui conduit cependant assez bien la chaleur. Le premier niveau sur la céramique est une couche mince de cuivre. La couche de cuivre laisse passer le courant électrique entre deux pattes thermoélectriques. Le deuxième niveau est l'alliage de soudure qui colle des pattes thermoélectriques sur la couche de cuivre. Le troisième niveau est une couche mince de nickel qui se situe entre l'alliage de soudure et le semi-conducteur (de type n dans le niveau du bas). On obtient le module par l'assemblage avec un substrat équivalent dont le matériau thermoélectrique est de type p (niveau du haut de la dernière figure dans le schéma de la Figure 2.1).

La coupe des échantillons thermoélectriques est la première étape dans la fabrication de dispositifs. Nous coupons, polissons et attaquons chimiquement des échantillons thermoélectriques de types n et p. Puis, deux couches minces sont plaquées pour la prochaine étape. Il s'agit d'abord d'une couche de nickel et ensuite d'une couche d'alliage de brasage. Dans la troisième étape, nous délimitons des pattes thermoélectriques par le procédé de microfabrication par photolithographie. La dernière étape montrée dans la Figure 2.1 est l'assemblage des modules, étape qui est par la suite suivie de l'évaluation de la performance des dispositifs.

2.3 Le traitement de matériaux thermoélectriques

2.3.1 La coupe

Les tiges de matériaux thermoélectriques de types n et p sont produites dans nos laboratoires par extrusion à chaud [ROY 2007]. À partir de ces tiges, nous coupons des carrés minces. Pour diminuer l'incertitude à des valeurs inférieures à 10 μm sur des échantillons des plaquettes typiquement de 1000 μm d'épaisseur, et de section carrée de 20 mm d'arête, nous utilisons la scie RFK Diamond Touch Technology Inc. pour la coupe des échantillons. La tolérance de la machine est de 10 μm sur la largeur et sur la hauteur.



Figure 2.2 Échantillons carrés de 1 mm d'épaisseur et de 20 mm d'arête coupés par la scie radiale Diamond Touch.

2.3.2 Le polissage

Après la coupe, la surface des échantillons est rayée par la force de coupe. Le but du polissage est d'enlever les rayures et de polir la surface des échantillons. Le polissage est fait par des papiers sablés aux grains de $2.5\ \mu\text{m}$ suivi de la poudre de polissage dont la taille des abrasifs est de $1.5\ \mu\text{m}$.

Après le polissage, la surface des échantillons n'est pas réfléchissante comme un miroir, mais assez lisse pour la prochaine étape. La Figure 2.3 montre le résultat du polissage. Nous présentons le protocole de polissage dans l'annexe A.

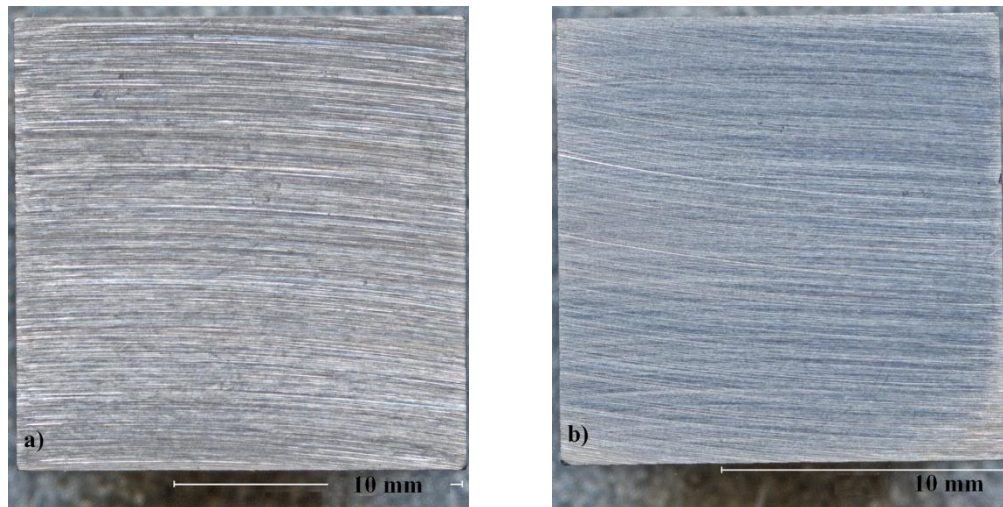


Figure 2.3 La surface des échantillons après le polissage. La photo a) montre la surface de l'échantillon après le polissage avec le papier sablé aux grains de 2.5 μm . La photo b) est le résultat du polissage avec des abrasifs de 1.5 μm .

2.3.3 L'attaque chimique

Un traitement de la surface des échantillons est fait avant le dépôt des couches minces. Le but de l'attaque chimique est d'enlever les résidus de polissage et la couche affectée mécaniquement par le sablage. Dans le procédé d'attaque chimique, nous utilisons les équipements suivants.

- Une hotte
- Un bain à ultrason
- Un chronomètre
- Les acides utilisés :

1. Eau régale ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1 : 3$)
2. Eau régale ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1 : 1$)
3. Eau régale ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3 : 1$)
4. Acide chlorhydrique (HCl)
5. Acide sulfurique (H_2SO_4)
6. Acide acétique glaciale (CH_3COOH)

7. Eau distillée

Pour attaquer des échantillons de semi-conducteur de type n, nous les immergeons dans la solution d'eau régale (#1 de la liste) pendant 1 minute. Puis, nous enlevons les échantillons et les immergeons dans la solution #2 pendant 1 minute. Nous répétons les étapes d'immersion jusqu'à la solution #6. Nous rinçons ensuite les échantillons dans l'eau distillée pendant au moins 15 minutes. Pour attaquer des échantillons de type p, nous les immergeons dans la solution #2 pendant 1 minute. Nous enlevons les échantillons et les immergeons dans la solution #3 pendant 2 minutes. Puis, nous immergeons les échantillons dans chaque béccher pendant 1 minute pour la solution de #4 à #6. Ensuite, nous rinçons les échantillons dans l'eau distillée. Nous présentons le protocole d'attaque chimique dans l'annexe B.

Le rôle de la solution d'eau régale est d'attaquer les résidus de la couche affectée. Elle est obtenue en mélangeant différentes proportions d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique. Après le mélange pour préparer la solution, un temps d'attente de 15 min est nécessaire avant l'utilisation. Nous observons que la couleur de la solution d'eau régale change de transparente à orange pendant le mélange. Plus la concentration d'acide nitrique est haute, plus la vitesse de gravure est haute. Cependant, une haute vitesse de gravure conduit à une inhomogénéité de l'attaque de la surface. Nous préparons trois solutions de différentes concentrations afin de trouver un point d'équilibre entre la vitesse de gravure et l'homogénéité de la surface.

L'acide nitrique laisse une couche de passivation que l'on veut enlever. Nous utilisons l'acide sulfurique à cette fin.

Le rôle de l'acide acétique est d'arrêter le phénomène d'oxydation.

L'eau distillée est utilisée pour nettoyer toute forme de résidus à la surface. Tous ces procédés d'attaque chimique sont faits dans le bain à ultrason. La solution dans le bain à ultrason a un effet de cavitation qui permet d'arracher de la surface les structures granulaires plus fragiles. La Figure 2.4 montre le résultat d'attaque chimique. Les

marques sont causées par la porte-échantillon et n'influencent pas la production de dispositifs.

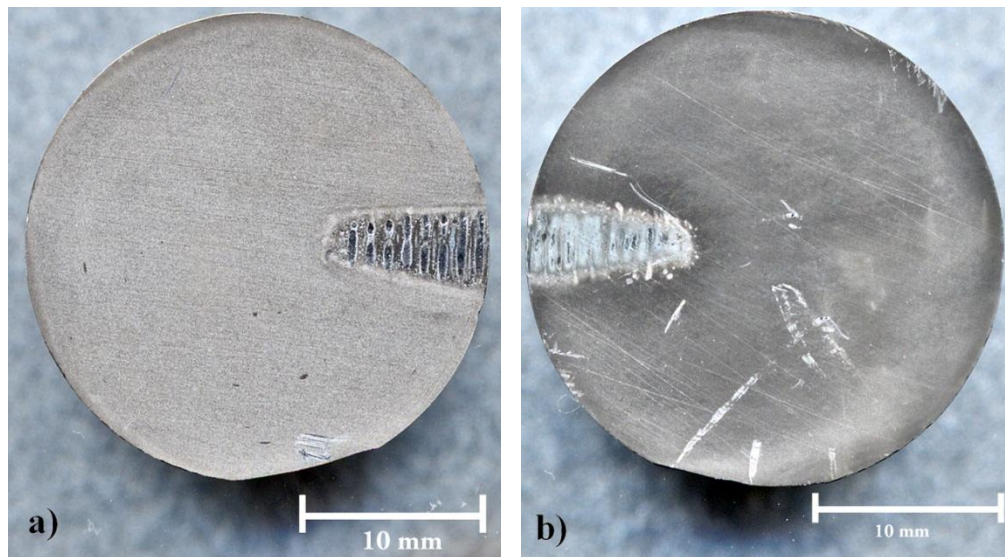


Figure 2.4 La surface des échantillons après l'attaque chimique. Les marques sont causées par la porte-échantillon. La Figure a) montre l'échantillon de type n et la Figure b) montre le type p. Les conditions de surface des deux échantillons sont différentes et montrées dans la section 3.1.

2.4 Le dépôt de couches minces

La Figure 2.5 montre les différentes étapes du procédé de fabrication des modules une fois que la plaquette est coupée et sa surface est passivée (Figure 2.5(a)).

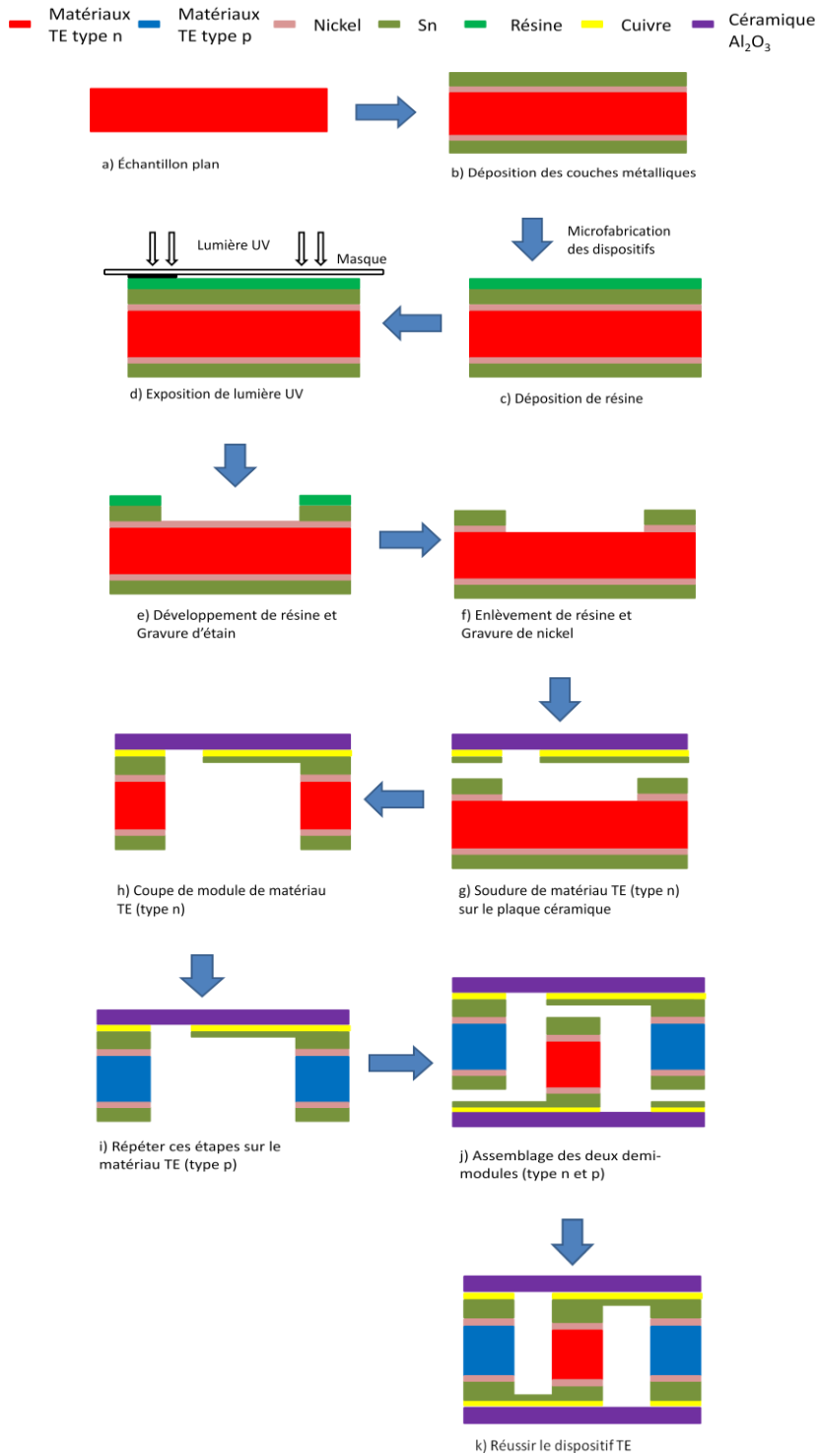


Figure 2.5 Séquence d'assemblage d'un module.

2.4.1 Le plaquage non-électrolytique de nickel

La Figure 2.5(b) montre le plaquage de nickel et d'étain. Le rôle de la couche de nickel est d'empêcher la diffusion de l'alliage de soudure vers le matériel thermoélectrique. Plus la couche de nickel est épaisse, plus son effet de barrière est efficace [LAN 2008]. Cependant, la présence de la couche de nickel a aussi comme effet secondaire d'affaiblir l'adhésion entre la couche d'alliage de soudure et le matériel thermoélectrique. En pratique, il est important d'équilibrer ces deux effets. Une barrière de diffusion de nickel de 3 à 5 μm est utilisée dans les dispositifs Peltier commerciaux [LAN 2008]. Nous choisissons de déposer une couche de nickel de 5 μm dont l'adhésion est meilleure que la résistance mécanique de l'alliage Bi_2Te_3 pour ainsi ne pas affaiblir la résistance mécanique des dispositifs. L'optimisation de l'épaisseur de la couche de nickel a été faite dans les projets qui ont précédé celui-ci.

Nous utilisons le kit de plaquage non-électrolytique de nickel de la compagnie Caswell pour produire la couche de nickel. Nous utilisons les équipements et matériaux suivants.

- Une hotte
- Un fil d'acier
- Un bain à ultrason
- Un thermomètre
- Une plaque chauffante
- Les solutions A, B et C du kit de plaquage (il s'agit des désignations de Caswell, on ne connaît pas exactement leur composition).

Il y a deux solutions utilisées dans le plaquage. La première solution est la solution de dépôt et est obtenue par un mélange des solutions A et B. La deuxième solution est obtenue par mélange des solutions A et C et sert au reconditionnement.

Il y a trois facteurs principaux qui influencent la cinétique du plaquage : la température, la concentration des ions et l'activation de la réaction.

Avant commencer le plaquage, nous calculons la quantité des ions de nickel consommés dans le plaquage précédent. Puis, nous ajoutons la solution de reconditionnement pour balancer la consommation des ions de nickel découlant du dernier plaquage.

Nous faisons bouillir la solution de dépôt. Puis, nous refroidissons la solution à 87°C. Nous immergeons des échantillons dans la solution. La réaction chimique doit être activée par le contact d'un fil d'acier. Lorsque la réaction chimique est activée, la couche de nickel commence à se former. Nous contrôlons l'épaisseur de la couche de nickel par le temps de plaquage mesuré par le chronomètre. La vitesse de dépôt est très sensible à la température. En pratique, cette sensibilité nous force à stabiliser la température de plaquage par l'entremise de la plaque chauffante et du thermomètre. Nous déposons une couche de nickel de 5 μm pendant 15 minutes à 87°C. Nous présentons le protocole de plaquage de nickel dans l'annexe C.

En comparant le procédé de plaquage non-électrolytique avec le plaquage électrolytique de nickel, nous trouvons que l'adhésion des revêtements est différente. La couche de nickel produite par le procédé de plaquage non-électrolytique possède une meilleure adhésion sur les matériaux thermoélectriques [ROY 2007]. La Figure 2.6 montre le résultat du dépôt de nickel. Les marques sont causées par la porte-échantillon dans l'attaque chimique.

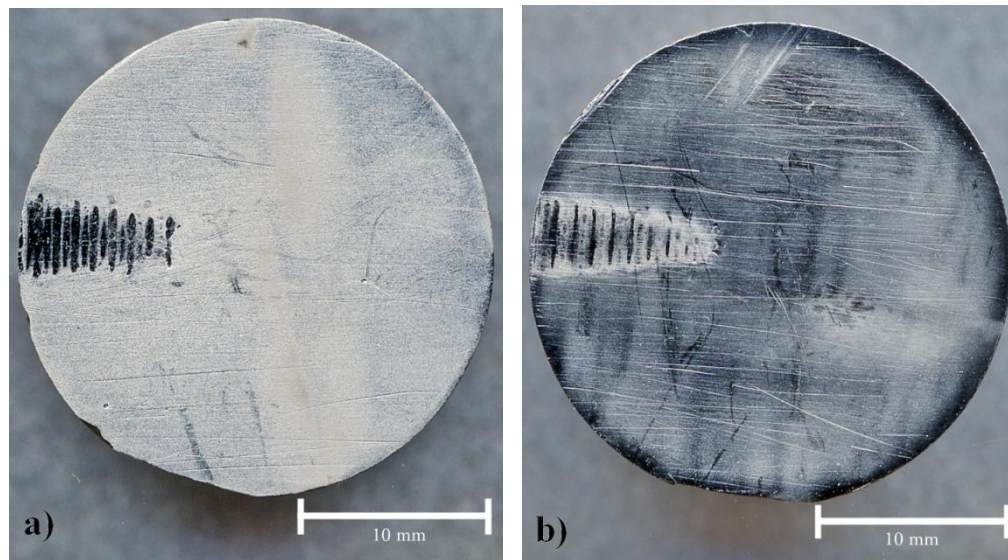


Figure 2.6 La surface des échantillons après le dépôt de nickel. La Figure a) montre l'échantillon de type n et la Figure b) montre le type p. Nous supposons que la différence de couleurs vient des différentes conditions de surface après l'attaque chimique (voir la section 3.1 pour les conditions de surface après l'attaque chimique).

2.4.2 Le plaquage électrolytique d'étain pur

La Figure 2.5(b) montre le plaquage de nickel et d'étain. Le plaquage d'étain permet l'assemblage du dispositif. Nous utilisons l'étain pur pour l'alliage de soudure dans notre projet.

L'épaisseur de la couche d'étain influence son adhésion sur la couche de nickel. Une couche épaisse défavorise l'adhésion. D'un autre côté, une couche d'étain trop mince n'assemble pas bien les pattes thermoélectriques avec la plaque céramique à cause des écarts de longueurs des pattes. Nous cherchons une couche d'étain dont l'adhésion est plus grande que la résistance mécanique de l'alliage Bi_2Te_3 et dont l'épaisseur est plus grande que l'incertitude de longueurs des pattes.

Nous utilisons le kit de plaquage électrolytique d'étain aussi de la compagnie Caswell. Nous utilisons les équipements et les matériaux suivants.

- Une source de courant
- Des fils électriques
- Un ampèremètre
- La solution du kit : concentré d'étain
- La solution du kit : activateur d'étain
- Une plaque d'étain
- La solution de plaquage : 8.5 ml H_2SO_4 + 68.5 ml H_2O + 14 ml concentré d'étain + 7 ml activateur d'étain

La température de la solution de plaquage est maintenue à la température ambiante. Nous mettons la plaque d'étain à l'anode et l'échantillon à la cathode. Lorsque le courant électrique passe, des ions d'étain passent de plaque d'étain à la surface d'échantillon.

Nous contrôlons le résultat par deux facteurs : l'intensité du courant électrique et le temps de dépôt. L'intensité du courant électrique et l'aire de l'échantillon déterminent la vitesse de dépôt. Le temps de dépôt détermine l'épaisseur de la couche d'étain. Nous voulons produire une couche d'étain de 70 μm afin qu'elle puisse combler les écarts de longueurs des pattes. La vitesse de dépôt optimisée est autour de 6 μm pour 10 minutes.

Nous utilisons un courant de 200 mA pour faire le dépôt en 2 heures, sur une surface carrée de 2 cm d'arête. La valeur de courant électrique utilisée est environ 0.23 mA/mm². Plus l'aire d'échantillon est grande, plus le courant électrique total doit être grand. Puis, nous rinçons l'échantillon dans l'eau distillée et le séchons par jet d'air. Nous présentons le protocole de plaquage d'étain dans l'annexe D.

La couleur de surface est blanche après le dépôt d'étain. Lorsque l'épaisseur de la couche d'étain est moins de 1 μm , la couleur de la surface est grise. La couche mince de 1 μm ne permet pas de bien assembler les pattes thermoélectriques avec la plaque céramique. La Figure 2.7 montre le résultat de le dépôt de 10 μm d'étain.

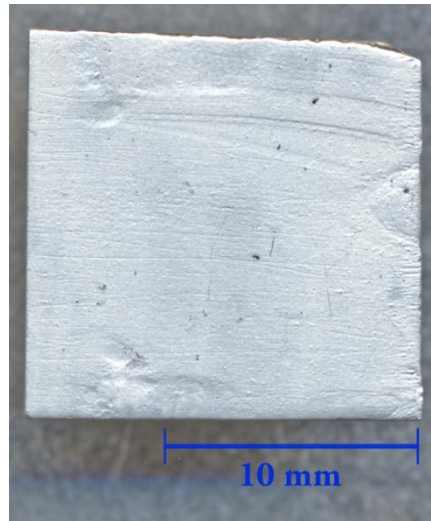


Figure 2.7 La surface de l'échantillon après le dépôt d'une couche de 10 μm d'étain.

2.4.3 Le mouillage

Le mouillage est un traitement thermique de la couche d'étain entre le dépôt d'étain et l'assemblage. Le procédé de mouillage consiste à chauffer la couche d'étain jusqu'au point de fusion. Puis, nous attendons le refroidissement de la couche d'étain. La structure de la couche d'étain est changée lors de la solidification. Elle influence l'adhésion des couches métalliques à cause des facteurs d'expansion thermique différents entre les matériaux thermoélectriques et les couches métalliques. L'influence de l'adhésion est présentée dans la section 3.4. La surface devient réfléchissante et plane après le traitement.

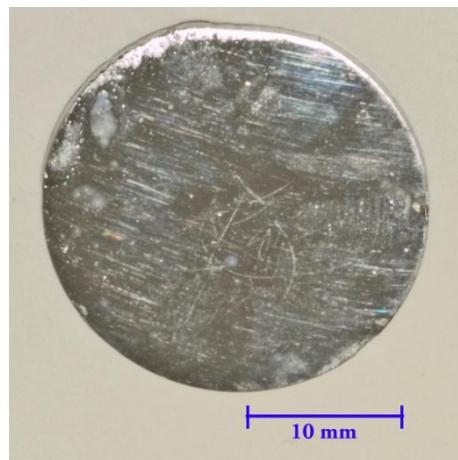


Figure 2.8 L'échantillon après le mouillage. La couche extérieure est la couche d'étain.

2.5 Microfabrication

2.5.1 Le masque

Le dessin du masque souple servant à délimiter la position des pattes sur les plaques thermoélectriques est produit à l'aide du logiciel AutoCad. Le design de dispositifs contient deux masques. Ils sont différents pour les deux types de semi-conducteurs parce que les positions des pattes de type n et de type p sont différents et complémentaires. La Figure 2.5(k) montre la section transversale d'une paire de pattes. Les pattes de type n et de type p sont connectées électriquement par la couche de cuivre.

Dans le procédé de photolithographie, le masque joue un rôle de barrière contre la lumière UV. La zone noire du masque est la partie couverte par la résine après le développement. Nous utilisons le masque souple dans le processus de développement du projet. L'avantage du masque souple est son bas prix et la facilité à le produire. Son inconvénient est l'imprécision des contours à tracer et sa courte durée de vie. L'utilisation du masque dur est obligatoire pour augmenter la précision, ce qui devrait s'adopter pour une production de modules à grande échelle. La Figure 2.9 montre les designs des masques pour les alliages de types n et p. Ceci nous permet de fabriquer un dispositif avec 17 couples dans une surface de $6.65 \text{ mm} \times 6.65 \text{ mm}$. La dimension d'une patte est de $0.65 \text{ mm} \times 0.65 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ (longueur). Nous étudions la microfabrication des dispositifs dont la longueur des pattes est plus grande que $100 \text{ }\mu\text{m}$. Lorsque l'épaisseur des dispositifs est plus petite que $100 \text{ }\mu\text{m}$, d'autres technologies sont nécessaires (par exemple, le dépôt de couche mince des matériaux TE). Les procédés développés dans notre projet peuvent s'appliquer dans la production des dispositifs dont l'épaisseur est de $100 \text{ }\mu\text{m}$.

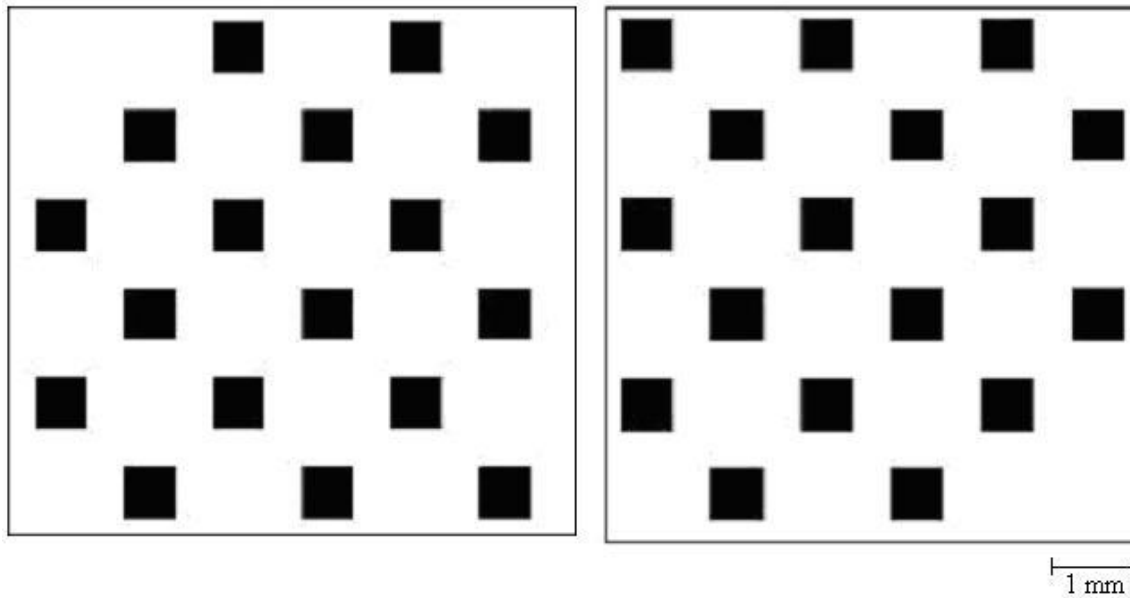


Figure 2.9 Les masques de type n (à gauche) et de type p (à droite), pour un module de génération avec 17 couples couvrant une surface de $(6.65 \text{ mm})^2$.

2.5.2 La photolithographie

Les Figures 2.5(c) et (d) montrent le dépôt de résine et l'exposition à la lumière ultraviolette. Pour le procédé de photolithographie fait en salle blanche, nous utilisons les équipements et les matériaux suivants.

- La résine SPR220-7
- La machine de dépôt de résine (Spinner)
- La salle blanche
- Une hotte
- La solution : developer MF-319
- La machine de photolithographie : MA4
- Les masques souples (de type n et de type p)

La résine utilisée est SPR220-7 qui est une résine positive. Nous mettons la résine sur l'échantillon. L'échantillon est ensuite tourné par la machine Spinner dans la hotte. Son épaisseur après avoir été étalée sur la surface des plaques est d'environ 7 μm .

L'échantillon est cuit (soft-bake) pendant 2 minutes. L'échantillon est ensuite illuminé par le rayon ultraviolet pendant 60 secondes. Cette étape est faite à l'aide de la machine de photolithographie MA4 et du masque souple.

Après la photolithographie, l'échantillon est développé par la solution MF-319 pendant deux minutes et 30 secondes et ensuite cuit (hard-bake) pendant 2 minutes. Nous présentons le protocole de photolithographie dans l'annexe E.

2.5.3 La gravure d'étain pur

La Figure 2.5 (e) montre la gravure d'étain. La couche d'étain relie les pattes thermoélectriques et le substrat. La partie de couche d'étain hors des pattes thermoélectriques doit être enlevée (correspondant à la surface blanche de la Figure 2.9). Nous utilisons la gravure chimique humide pour enlever la couche d'étain. Nous utilisons une solution de gravure de 20 ml HNO_3 + 180 ml H_2O .

Durant la gravure d'étain, la résine couvrant les pattes a la possibilité d'être détruite lorsque le temps de gravure dépasse 10 minutes. Pour diminuer le temps de gravure, l'épaisseur de la couche d'étain doit être homogène.

La solution de gravure est à la température ambiante. Nous immergeons l'échantillon dans la solution. Le temps de gravure est de 3 à 5 minutes. Puis, nous rinçons l'échantillon par l'eau distillée et le séchons par un jet d'azote. Nous présentons le protocole de gravure d'étain dans l'annexe F.

Avant la gravure, la couleur de la surface (la partie blanche de la Figure 2.9) est blanche. Après la gravure, la couche de nickel apparaît noire. La Figure 2.10 montre le résultat désiré.

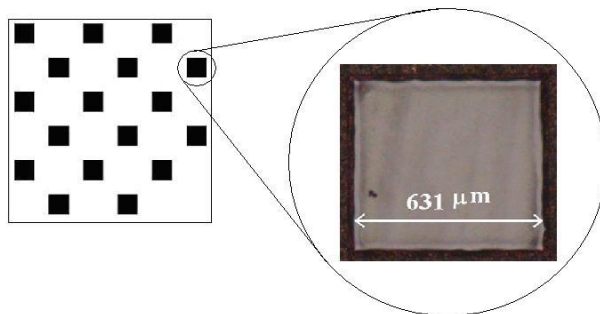


Figure 2.10 Le résultat de la gravure d'étain. Les carrés noirs sont couverts par la couche d'étain. La partie blanche dans le schéma présente la position de la couche de nickel. L'incertitude (le changement de la largeur du carré après la gravure) est proche de 60 μm .

2.5.4 La gravure de nickel

La Figure 2.5 (f) montre la gravure de nickel. La plaque céramique est ensuite collée sur l'échantillon dans le procédé de première soudure (l'étape g de la Figure 2.5). La couche d'étain recouvrant le cuivre sur la plaque céramique a la possibilité de coller sur la couche de nickel de l'échantillon. Pour garantir l'enlèvement de la partie indésirable de l'échantillon (la partie blanche de la Figure 2.9), nous devons faire la gravure de la couche de nickel. Comme l'étain ne mouille pas l'alliage thermoélectrique, seuls les carrés délimitant les pattes seront ainsi soudés. Nous utilisons la méthode de gravure chimique humide pour faire la gravure. Nous utilisons une solution de gravure de 50 ml NH_4OH + 50 ml H_2O_2 (30%).

Nous chauffons la solution de gravure jusqu'à 50°C et immergeons l'échantillon dans la solution. Le temps de gravure est de 45 minutes à 2 heures parce que la solution (surtout H_2O_2) n'est pas stable. Puis, nous rinçons l'échantillon par l'eau déionisée et le séchons par jet d'azote. Nous présentons le protocole de gravure de nickel dans l'annexe G.

Avant la gravure, la couleur de la surface de nickel est noire. Après la gravure, le matériau thermoélectrique apparaît en gris pâle.

2.5.5 Le nettoyage de résine

La résine est nettoyée après la gravure de nickel à l'aide d'une solution du kit (remover).

L'échantillon est immergé dans la solution pendant 2 minutes. Puis, nous rinçons l'échantillon avec de l'eau déionisée et le séchons par jet d'azote.

2.6 L'assemblage

Nous faisons deux opérations de soudure et la coupe des pattes du module dans le procédé d'assemblage.

Le but de la première soudure est d'assembler les matériaux thermoélectriques aux pièces céramiques. Ce procédé est appliqué aux échantillons de semi-conducteurs de type n et de type p.

Le but de la coupe de module est d'enlever les parties indésirables de la plaque de semi-conducteur pour ne dégager que les pattes du module.

Le but de la deuxième soudure est d'assembler les deux demis modules de type n et de type p afin de constituer un module complet.

2.6.1 La première soudure

Nous voulons que les pattes thermoélectriques se fixent à la plaque céramique avant la coupe de la plaque thermoélectrique servant à délimiter les pattes. Les portions de l'échantillon à enlever ne doivent pas être soudées à la plaque céramique.

Pour satisfaire ces deux buts, nous utilisons quatre diviseurs pour séparer la céramique et la plaque d'échantillon thermoélectrique. Quatre modules sont ainsi produits à partir d'une tranche de semi-conducteur coupée des tiges extrudées. Les diviseurs sont plus minces que la couche d'étain de l'échantillon. Avec ces diviseurs, les parties de l'échantillon qui sont couvertes par une couche d'étain contactent la plaque céramique alors que les autres parties de l'échantillon où la couche d'étain a été gravée ne touchent pas la céramique. Le schéma de la Figure 2.11 montre l'effet des diviseurs alors que la Figure 2.12 montre l'instrument de soudure.

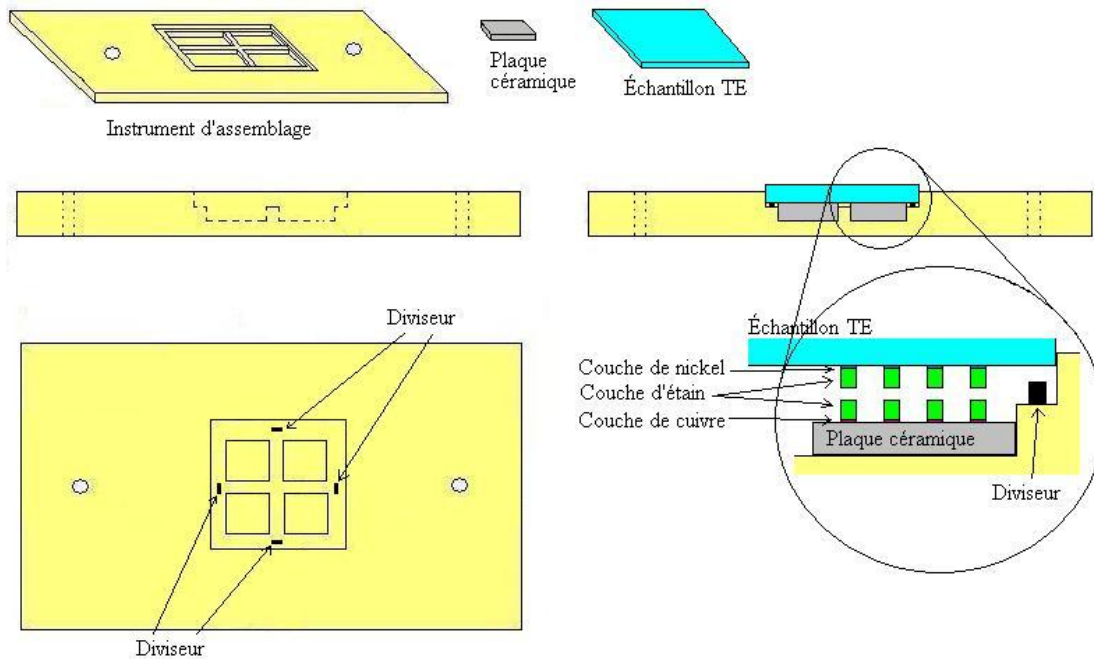


Figure 2.11 Instrument utilisé pour la première soudure.

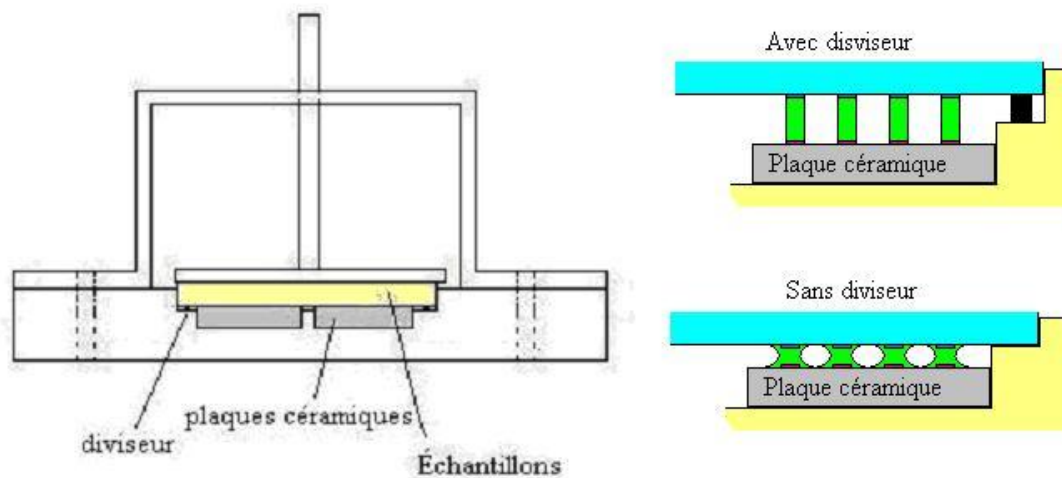


Figure 2.12 Des plaques céramiques et de l'échantillon avec et sans diviseurs.

Nous utilisons les équipements et les matériaux suivant :

- L'instrument à souder
- Une plaque chauffante
- Flux : Rosin Flux de M.G.Chemicals

- Quatre diviseurs d'acier inoxydable dont les épaisseurs sont de 200 μm
- Des plaques céramiques

Nous déposons les plaques céramiques, les diviseurs et l'échantillon dans l'instrument d'assemblage. Puis nous chauffons l'instrument par une plaque chauffante à la température de 300°C. Lorsque l'étain est fondu, nous refroidissons l'instrument à la température ambiante. On montrera au chapitre 3 des exemples de cette étape. Nous présentons le protocole de première soudure dans l'annexe H.

2.6.2 La coupe de module

La Figure 2.5 (h) montre la coupe de module. Nous utilisons la scie diamantée pour couper les pattes de la plaque de matériau thermoélectrique. Il y a plusieurs paramètres dans la coupe de module. L'emplacement de la scie détermine les largeurs et les emplacements des pattes. La hauteur de la scie détermine la profondeur de chaque coupe. La vitesse de coupe influence la force mécanique que subissent les pattes. Une vitesse trop grande risque de briser les pattes. La Figure 2.13 montre les emplacements de chaque coupe et les parties à enlever.

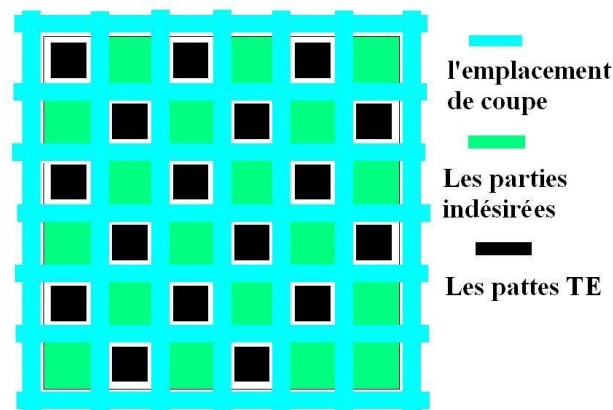


Figure 2.13 La coupe du matériau thermoélectrique et les pattes qui en résultent.

Nous utilisons une pellicule mince adhésive pour coller la plaque céramique sur le plateau de coupe de la scie diamantée. La plaque thermoélectrique est soudée au dessus de la plaque céramique. La coupe de module demande un alignement précis. Nous utilisons le microscope pour aligner l'échantillon. La direction de coupe est parallèle à la bordure de l'échantillon. Puis, nous coupons l'échantillon avec les paramètres convenables. Les paramètres de coupe de module, par exemple, les inter-distances de chaque coupe et les coordonnées de première coupe, sont adaptées à la grandeur de l'échantillon. Nous présentons le protocole de coupe de module dans l'annexe I.

Un résultat est bon lorsque le décalage des pattes est petit. On montrera au chapitre 3 des exemples de cette étape.

2.6.3 La deuxième soudure

La Figure 2.5 (j) montre l'assemblage des deux demi-modules (type n et p). Par la première soudure, nous produisons les demis modules de type n et de type p. Puis, nous les combinons ensemble. Nous utilisons un instrument qui est montré schématiquement à la Figure 2.14. Il y a une cavité de $6.67\text{mm} \times 6.67\text{mm}$ dans le centre de la plaque en bas. Le demi-module de type n, dont la surface est $6.65\text{mm} \times 6.65\text{mm}$ est placé dans la cavité. Le demi-module de type p est mis ensuite sur le demi-module de type n. La profondeur de la cavité est plus petite que la hauteur du dispositif (voir la Figure 2.14). Nous chauffons l'instrument ensuite par une plaque chauffante à la température de 300°C . Lorsque l'alliage de soudure est fondu, nous refroidissons l'instrument à la température ambiante. Le module complet est ainsi assemblé. Nous présentons le protocole de deuxième soudure dans l'annexe J.

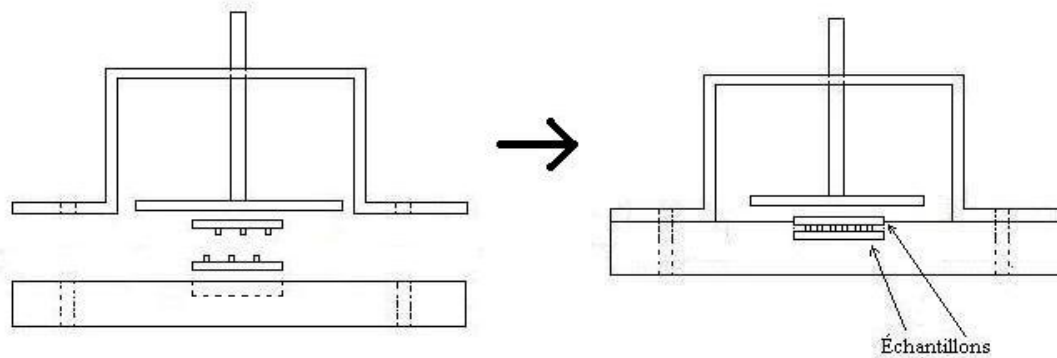


Figure 2.14 Instrument servant à aligner les deux parties de module pour la seconde soudure. La surface de la cavité est de $6.67\text{mm} \times 6.67\text{mm}$.

2.7 Essai de traction

Nous devons mesurer l'adhésion des couches de nickel et d'étain dans le processus du développement des procédés. L'essai de traction est un moyen simple pour vérifier l'adhérence des contacts et la résistance mécanique de différents échantillons. Nous fixons deux extrémités d'une éprouvette afin d'appliquer une force de traction (P). La résistance à la traction (σ) peut être déterminée par la charge appliquée (P) et l'aire de l'éprouvette (A_i) par l'Équation 2.1. Le résultat d'essai de traction présente l'adhérence des contacts lorsque la rupture de l'éprouvette se trouve dans l'interface des deux matériaux. Il présente la résistance mécanique des matériaux thermoélectriques quand la rupture se trouve à l'intérieur des matériaux TE. La Figure 2.15 montre le schéma d'un essai de traction.

$$\sigma = P/A_i$$

(Équation 2.1)

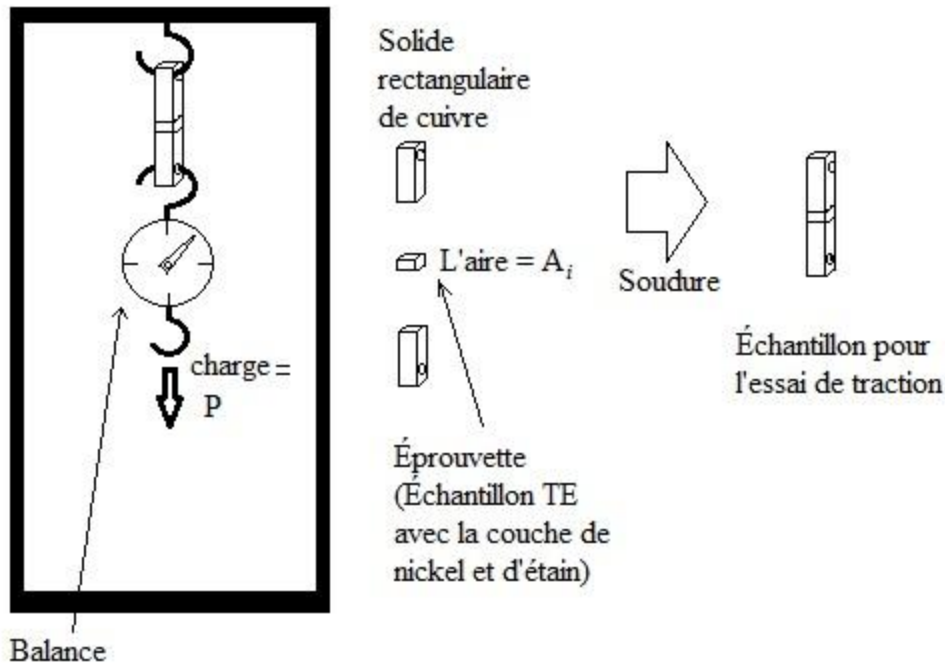


Figure 2.15 Le schéma d'instrument d'essai de traction. Dans notre projet, A_i est égal à 25 mm^2 .

2.8 Conclusion

Nous produisons les dispositifs dont la dimension est $6.65 \text{ mm} \times 6.65 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ par la microfabrication dans ce projet.

Dans la première étape, nous coupons l'alliage thermoélectrique à base de Bi_2Te_3 produits par extrusion à chaud en tranches minces dont l'épaisseur est de 1 mm. Puis, nous faisons le traitement de la surface des échantillons et le dépôt des couches de nickel et d'étain. Nous délimitons la position des pattes sur les plaques thermoélectriques par la photolithographie et le développement. Nous utilisons la gravure d'étain et de nickel pour enlever les couches métalliques dans les régions hors des pattes thermoélectriques. La couche d'étain déposée sur les pattes n'est pas éliminée pendant la gravure d'étain du fait qu'elle soit protégée par la résine. Cette couche permet le soudage sur les plaques céramiques. Puis, nous coupons les plaques thermoélectriques pour garder seulement les pattes soudées sur les plaques céramiques. Nous réussissons ainsi un demi-module. Nous répétons ces étapes pour produire un autre demi-module d'un différent type de semi-conducteur thermoélectrique. Puis, nous combinons deux demi-modules de type n et de type p pour réussir un module complet.

CHAPITRE 3 LES RÉSULTATS

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus dans les expériences réalisées aux laboratoires de thermoélectricité et de microfabrication de l'École Polytechnique de Montréal. Plusieurs résultats sont présentés sous la forme de graphiques et de tableaux, et ils vont aider à supporter les analyses présentées dans le chapitre 4.

3.1 La surface traitée par le polissage

Le polissage est la première étape de préparation des échantillons qui précède l'attaque chimique. Le polissage amène une surface homogène qui est importante pour l'attaque chimique. Ce procédé facilite l'attaque chimique par enlèvement de la couche extérieure endommagée. D'un autre côté, une surface polie comme un miroir n'est pas nécessaire et n'est pas favorable pour le dépôt de métaux.

Avant le polissage, nous observons les traces de scie à la surface de l'échantillon. Ces traces ne peuvent pas être enlevées par l'attaque chimique. Le polissage est une étape obligatoire pour enlever ces traces. La Figure 3.1 montre la photo de la surface de l'échantillon après la coupe, que l'on peut comparer à la surface après polissage (voir Fig. 2.3 du chapitre 2).

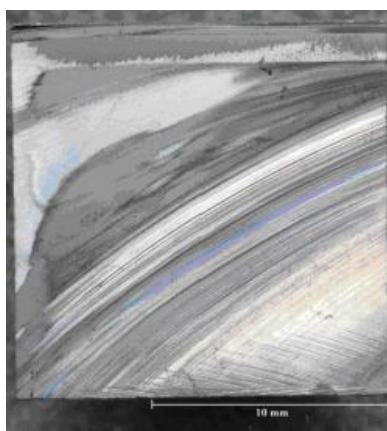


Figure 3.1 Image par microscopie optique d'un échantillon d'alliage TE de type n après la coupe par une scie RFK Diamond Touch Technology.

La Figure 3.2 montre les profils de surface des échantillons mesurés par le profilomètre Dektak. La surface des échantillons après le polissage est plus plane que celle des échantillons après l'attaque chimique. Nous concluons que la rugosité de la surface dépend du procédé d'attaque chimique. Nous observons aussi que la surface de semi-conducteur de type n est plus rugueuse que celle du type p. La rugosité de la surface influence le choix de la résine et est présentée dans la section 3.6. Le Tableau 3.1 présente l'influence du procédé de polissage. Les procédés d'attaque chimique utilisés sont expliqués dans la Tableau 3.2. Nous concluons que le polissage a un léger effet positif sur l'adhésion de la couche de nickel sous la même condition d'attaque chimique. Puis, le polissage est aussi une étape nécessaire avant l'attaque chimique pour enlever les traces de scie.

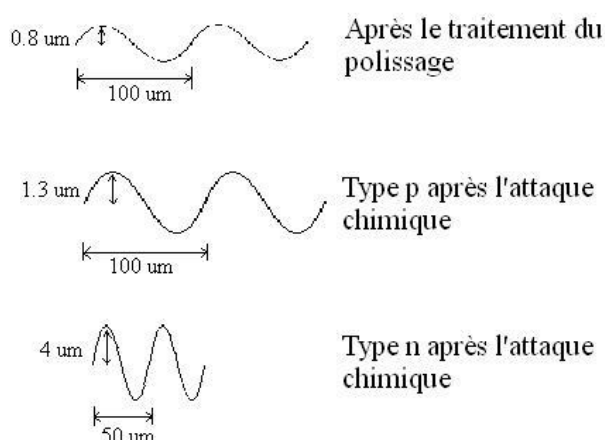


Figure 3.2 Comparaison des profils schématiques des différents types d'échantillons. Le procédé d'attaque chimique est décrit dans la section 2.3.3.

Tableau 3.1 L'influence du procédé de polissage.

Échantillon de type p	Traitement de polissage	Procédé d'attaque chimique	Résistance en traction (kg/cm²)
#1	Non	A	100
#2	Oui	A	109
#3	Non	B	111
#4	Oui	B	116

3.2 Les résultats des essais de traction sous différentes conditions d'attaque chimique

L'attaque chimique a un effet positif sur l'adhésion des couches de métaux. Nous avons deux types de matériaux thermoélectriques : les semi-conducteurs de type n et de type p. Ces deux matériaux possèdent des compositions différentes. Nous développons donc des procédés d'attaques chimiques propres à chaque matériau.

Il y a trois béchers contenant les solutions d'eau régale de diverses concentrations dans la méthode d'attaque chimique (voir la section 2.3.3 pour la composition des solutions #1 à #3). La proportion d'acide nitrique diminue graduellement du premier au troisième bécher. Dans le Tableau 3.2, le temps d'attaque chimique dans chaque solution est le facteur contrôlé. Il y a trois procédés d'attaque chimique à comparer.

Tableau 3.2 Durée d'attaque chimique (voir la section 2.3.3 pour la composition des solutions #1 à #3).

Procédé	Solution #1 (min)	Solution #2 (min)	Solution #3 (min)
A	1	1	1
B	2	1	0
C	0	1	2

Le Tableau 3.3 présente les résultats des essais de traction. La Figure 3.3 montre les résultats du Tableau 3.3 schématiquement.

Tableau 3.3 Les résultats des essais de traction en fonction du traitement d'attaque chimique.

Type	Adhésion moyenne (kg/cm²)	Adhésion maximum (kg/cm²)	L'incertitude relative (%)
type p			
A	95	109	15
B	116.5	170	31
C	172	180	4
type n			
A	208	240	13
B	209	240	13
C	215	276	22

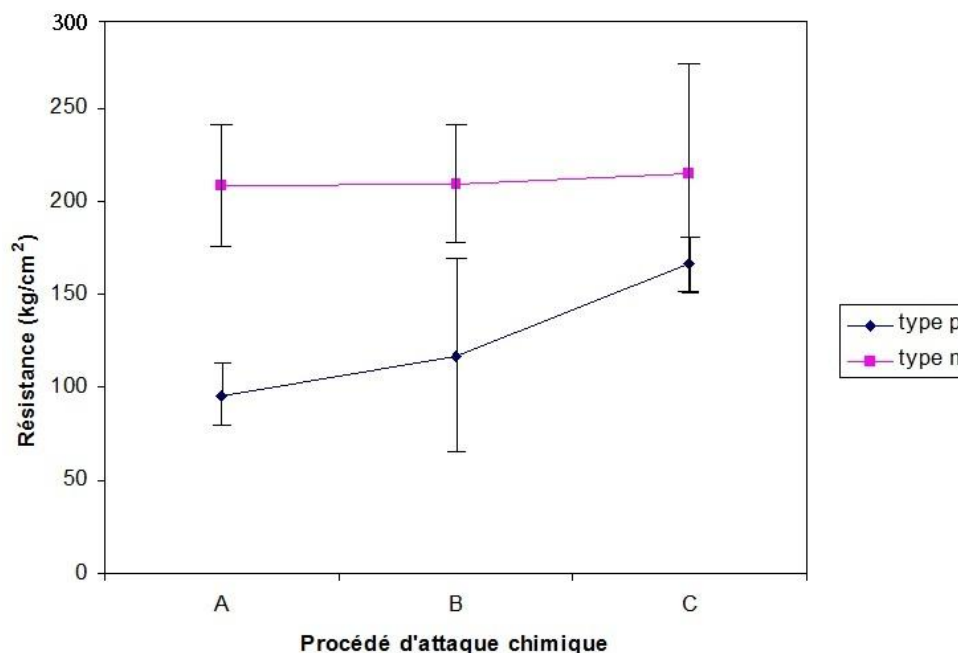


Figure 3.3 La résistance mécanique des semi-conducteurs de type n et de type p pour différentes conditions d'attaque chimique.

Par le graphique de la Figure 3.3, nous voyons que le procédé d'attaque chimique n'influence pas le résultat des essais de traction du semi-conducteur de type n en considérant l'ampleur des incertitudes. Nous concluons que ces trois procédés sont identiques pour le semi-conducteur de type n. Puis, nous choisissons le procédé C qui amène la plus grande adhésion pour le procédé d'attaque chimique pour le semi-conducteur de type p.

3.3 Le dépôt de nickel

La couche de nickel empêche la diffusion d'étain vers le semi-conducteur thermoélectrique. L'effet de la barrière de diffusion (le ralentissement de la diffusion) augmente avec l'épaisseur de la couche de nickel. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur réduit l'adhésion de la couche de nickel à cause de l'expansion thermique. Le coefficient d'expansion thermique du nickel est différent de celui du semi-conducteur. Lorsque l'échantillon est chauffé, la différence de déformation produit une contrainte forte qui réduit l'adhésion de la couche de nickel. Nous discutons l'influence de l'épaisseur sur l'adhésion dans la section 4.3. Le but du

projet n'était pas d'étudier l'épaisseur optimisée de la couche de nickel. Nous nous référons donc aux dispositifs TE commerciaux et choisissons de déposer une couche de nickel de 5 μm . Les résultats suivants montrent l'adhésion de la couche de nickel en fonction des différents facteurs contrôlés. Le procédé de dépôt de nickel utilisé pour les expériences est décrit dans la section 2.4.1.

Nous voulons connaître et contrôler la vitesse de dépôt de nickel. Il y a deux raisons principales. Premièrement, la vitesse de dépôt influence la structure de la couche mince et son adhésion. Puis, nous contrôlons l'épaisseur de la couche mince par le temps de dépôt.

Le facteur contrôlé est la température de la solution. Le graphique de la Figure 3.4 montre la vitesse de dépôt en fonction de la température de solution.

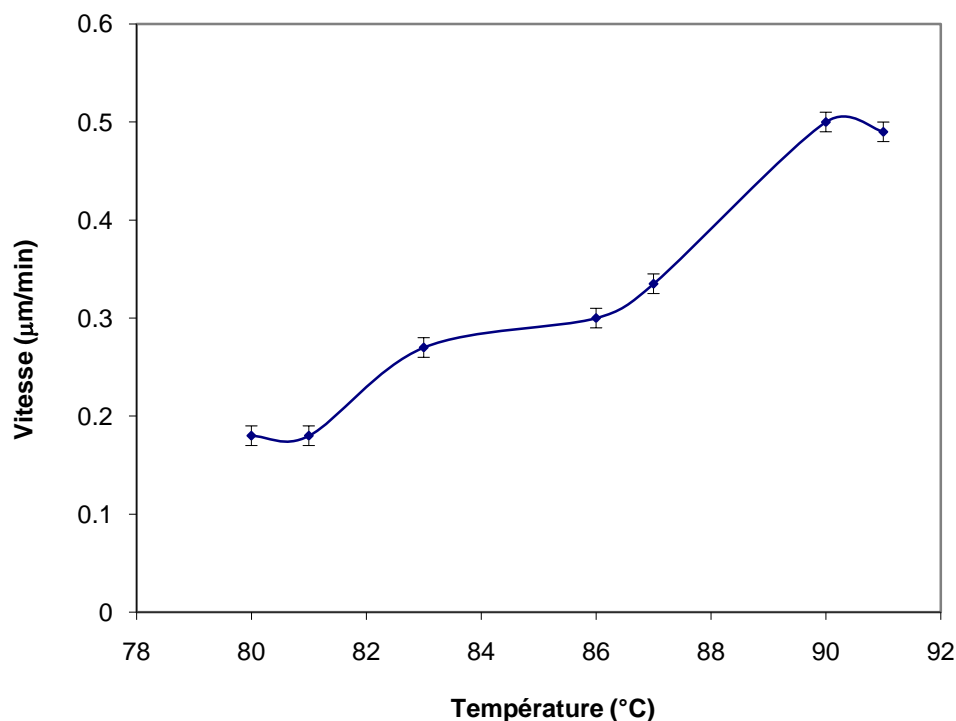


Figure 3.4 La vitesse de dépôt de nickel en fonction de la température de la solution.

Dans le graphique de la Figure 3.4, nous voyons que la vitesse de dépôt augmente sensiblement avec la température. La vitesse de dépôt double lorsque la température monte de 8 degrés. Nous préférons travailler dans des conditions donnant la plus grande vitesse de dépôt

pour gagner du temps. Puis nous observons que la grande vitesse de dépôt favorise l'adhésion de la couche de nickel (voir la section 3.5). En conséquence, nous déposons le nickel à 87°C, où la vitesse de dépôt est 0.35 μm par minute et la solution ne bout pas. La vitesse de dépôt est maximisée autour de 90°C, cependant la solution bout à cette température.

La vitesse de dépôt et l'adhésion de la couche de nickel sont influencées par la solution de dépôt. Dans le procédé de dépôt de nickel, nous avons utilisé des solutions de dépôt et de reconditionnement. Le mélange des deux solutions est instable. Leur durée de vie dépend de la fréquence d'utilisation qui est d'une semaine à un mois.

Le graphique de la Figure 3.5 montre la vitesse de dépôt en fonction du nombre de fois où la solution est utilisée.

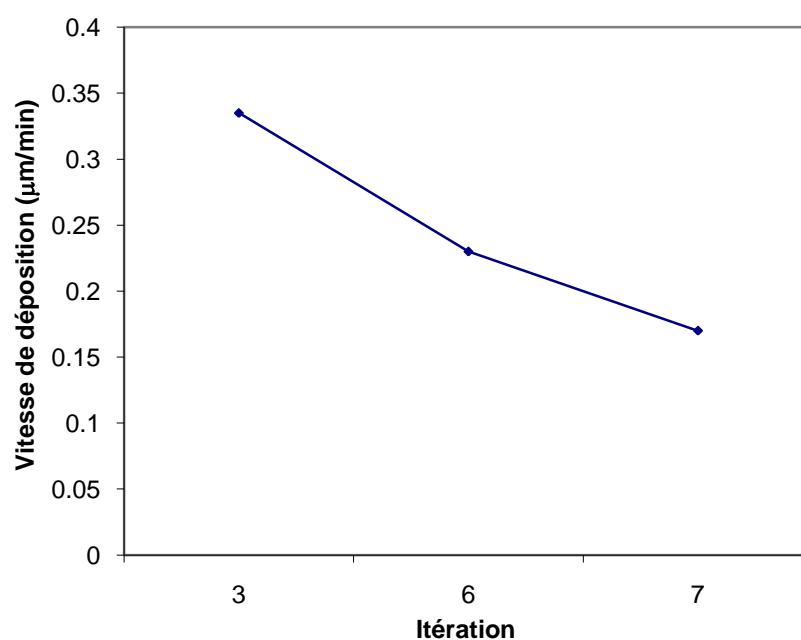


Figure 3.5 La vitesse de dépôt de nickel en fonction du nombre de fois où la solution est utilisée.

Par le graphique, nous voyons que la qualité de la solution diminue avec le nombre d'utilisations. La première valeur correspond à trois utilisations parce que la vitesse de dépôt ne change pas pour les trois premières utilisations. Nous notons que ce graphique est basé sur le procédé optimisé de la section 2.4.1. Les différents procédés risquent de diminuer la durée de vie de la solution.

L'adhésion de la couche de nickel est influencée par la solution de dépôt, le procédé, l'épaisseur de la couche et la condition d'attaque chimique. Une couche épaisse de nickel défavorise l'adhésion à cause de l'expansion thermique. Le graphique de la Figure 3.6 montre la résistance en tension des couches de nickel pour les différentes épaisseurs et pour les différentes conditions d'attaque chimique.

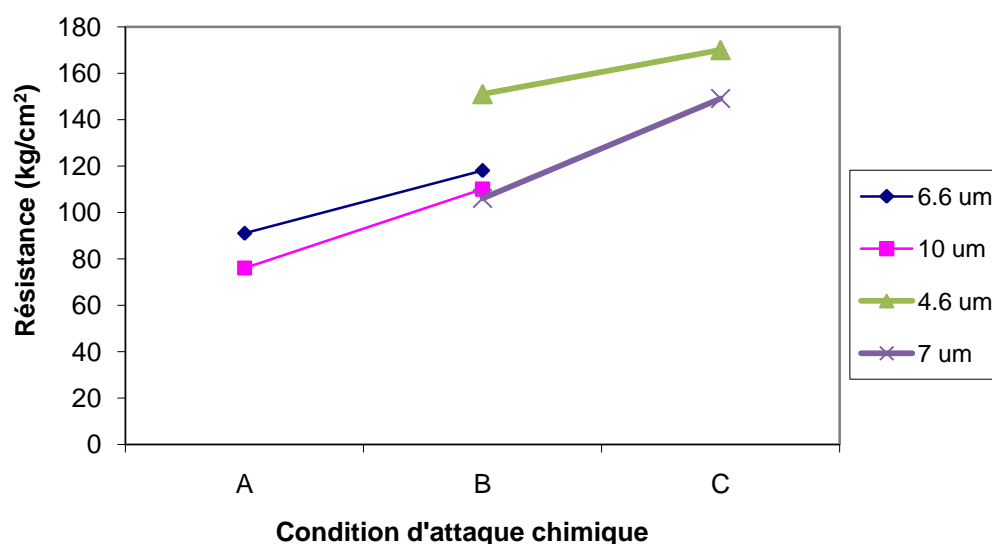


Figure 3.6 La résistance en tension de type p pour trois conditions d'attaque chimique. Les conditions d'attaque chimique sont A, B et C.

Les procédés A, B et C sont les conditions de l'attaque chimique présentées dans le Tableau 3.2. Par les graphiques de la Figure 3.6, nous observons qu'une couche mince possède une meilleure adhésion qu'une couche épaisse dans n'importe quelle condition d'attaque chimique. Nous concluons que la couche mince favorise l'adhésion.

La vitesse de dépôt et l'adhésion de la couche sont deux critères dans le choix de procédés. Nous désirons augmenter la vitesse de dépôt pour gagner du temps, à condition de garantir l'effet de barrière. Nous nous référons à la recherche de Lan et considérons qu'une couche de 5 μm est nécessaire pour garantir l'effet de barrière [LAN 2008]. Puis, nous choisissons de déposer le nickel à 87°C pour maximiser la vitesse.

3.4 Le dépôt d'étain

Le rôle de la couche d'étain est de braser la couche de nickel avec le conducteur de cuivre. L'épaisseur de la couche et le procédé de dépôt influencent l'adhésion de la couche d'étain sur la couche de nickel. Les résultats suivants montrent l'adhésion de la couche d'étain en fonction des différents facteurs contrôlés. Le procédé de dépôt d'étain utilisé pour les expériences est décrit dans la section 2.4.2.

La couche d'étain est déposée par le procédé électrolytique. Nous présentons dans la Figure 3.7 les résultats des essais de traction sur deux échantillons avec épaisseurs d'étain différentes. Puis, le mouillage est un procédé optionnel de traitement de la couche d'étain avant la photolithographie. Nous observons l'influence du mouillage sur l'adhésion de la couche d'étain dans la Figure 3.7. Le facteur contrôlé est l'existence du mouillage et l'épaisseur de la couche d'étain.

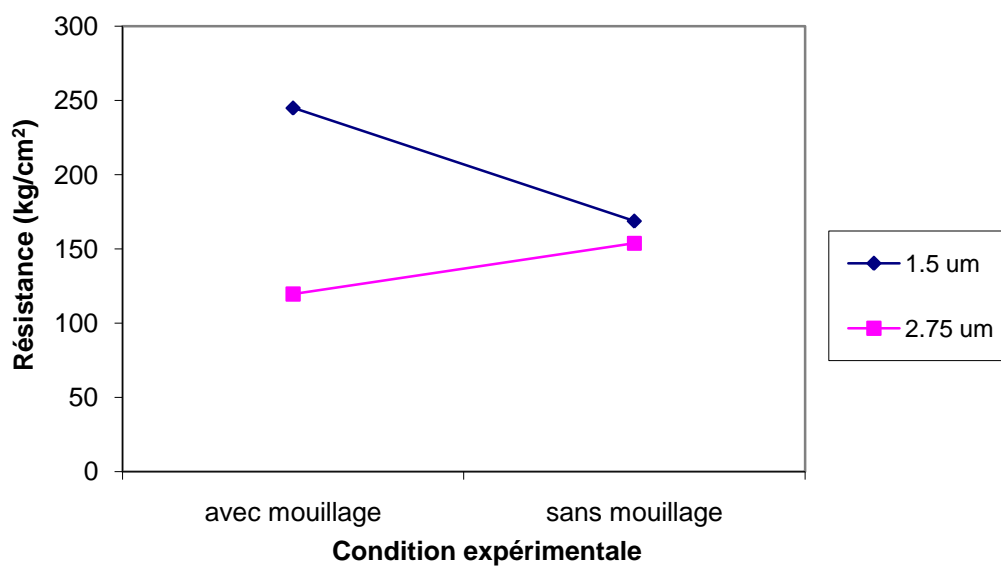


Figure 3.7 La résistance mécanique en tension d'un échantillon de type p en fonction du mouillage et de l'épaisseur d'étain.

Par la Figure 3.7, lorsque l'épaisseur de la couche d'étain est moins de 2 μm , le mouillage a un effet positif. Cependant, lorsque l'épaisseur de la couche d'étain est plus grande que 2 μm , le mouillage n'aide pas l'adhésion de la couche d'étain. Dans notre projet, nous choisissons de ne pas faire le mouillage avant la photolithographie parce que l'épaisseur d'étain est de l'ordre de 70 μm (voir la section 2.4.2 pour l'épaisseur d'étain).

3.5 L'influence de la vitesse de dépôt sur l'adhésion des couches métalliques

Nous présentons l'influence de la vitesse de dépôt de nickel et d'étain sur l'adhésion des couches métalliques dans cette section. Dans le Tableau 3.4, nous mesurons la résistance mécanique en tension des échantillons avec les vitesses de dépôt différentes. La vitesse de dépôt d'étain est contrôlée par le courant électrique. Lorsque le courant dépasse 0.25mA/mm², nous observons des bulles produites dans la solution électrolytique. Nous supposons que la densité de

courant électrique maximum est 0.25mA/mm^2 où la vitesse de dépôt maximum est de $0.68\text{ }\mu\text{m}$ par minute.

Tableau 3.4 La résistance en tension en fonction de la vitesse de dépôt.

	La vitesse de dépôt de nickel ($\mu\text{m/min}$)	La vitesse de dépôt d'étain ($\mu\text{m/min}$)	La résistance mécanique en tension de l'échantillon (kg/cm^2)
#1	0.39	0.22	317
#2	0.45	0.65	399
#3	0.29	0.24	303
#4	0.3	0.68	339

Selon le Tableau 3.4, les conditions #2 et #4 montrent que l'augmentation de la vitesse de dépôt de nickel favorise l'adhésion des couches métalliques (le résultat des essais de traction montre à la fois l'adhésion de couche de nickel et d'étain). Puis, les conditions #3 et #4 montrent que l'augmentation de la vitesse de dépôt d'étain favorise l'adhésion des couches métalliques. Nous concluons que l'augmentation de la vitesse de dépôt possède un effet positif sur l'adhésion.

3.6 Photolithographie

La photolithographie est la première étape de la microfabrication. La résine, le temps d'exposition et le temps de développement sont les facteurs contrôlés. Le procédé utilisé est décrit dans la section 2.5.2. Les résultats suivants montrent la déformation des contours et l'effet de protection contre la gravure en fonction des différents facteurs contrôlés.

Les résines SPR220-3 et SPR220-7 sont positives. L'épaisseur de la couche de résine SPR220-3 doit être d'environ $3\text{ }\mu\text{m}$ alors que celle de la couche de SPR220-7 est d'environ $7\text{ }\mu\text{m}$. L'épaisseur de la couche de résine a une influence sur l'effet de protection, la précision du

contour et du profil. Nous étudions ces deux résines pour optimiser le temps d'exposition et de développement.

Les Tableaux 3.5 et 3.6 et les Figures 3.8 et 3.9 montrent les résultats des différents procédés. L'allongement du temps de développement risque de déformer le contour. Le développement insuffisant de la résine fait qu'il peut en rester sur la surface de l'échantillon. Le temps de développement dépend de l'épaisseur de la résine et du temps d'exposition.

Tableau 3.5 Le résultat de photolithographie pour la résine SPR220-3.

	Temps d'exposition (s)	Temps de développement	Arête du carré (μm)	Résine résiduelle
1	30	1 min 30 s	625	Nulle
2	30	1 min	640	Peu
3	25	1 min	570	Moyen
4	25	1 min 15 s	625	Peu
5	25	1 min 45 s	610	Nulle
6	30	1 min 15 s	615	Peu

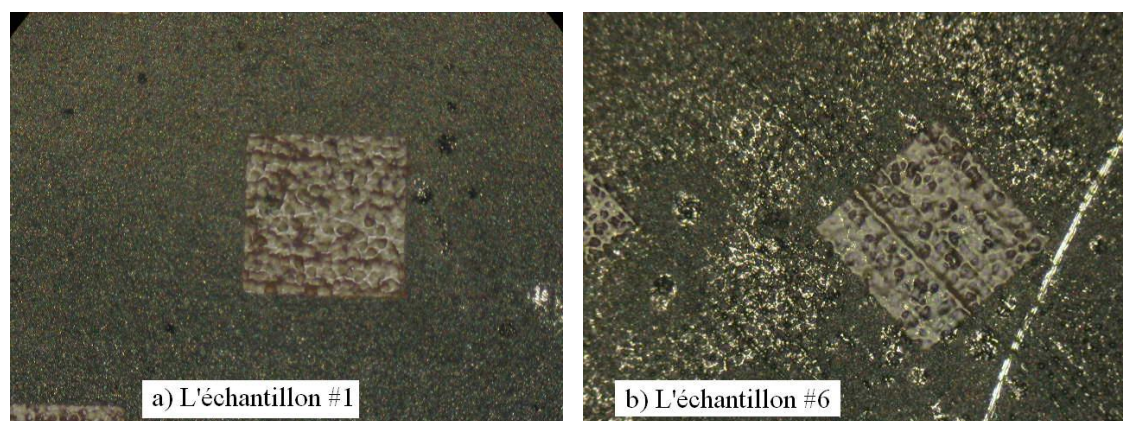


Figure 3.8 La couche de résine SPR220-3 après le développement. La grandeur du carré est présentée dans le Tableau 3.5. La résine résiduelle n'existe pas dans la Figure a), mais se trouve partout dans la Figure b).

Tableau 3.6 Le résultat de photolithographie pour la résine SPR220-7.

	Temps d'exposition (s)	Temps de développement	Arête du carré (μm)	Résine résiduelle
1	70	2 min 30 s	616	Peu
2	70	2 min 15s	640	Nulle
3	60	2 min 30s	650	Nulle
4	60	2 min 45s	596	Peu
5	80	2 min 15s	650	Très peu
6	80	2 min	650	beaucoup

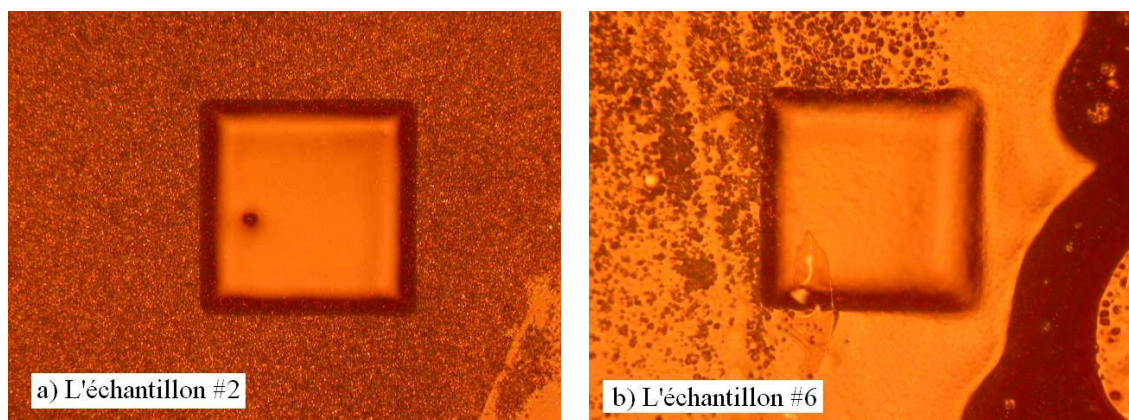


Figure 3.9 La couche de résine SPR220-7 après le développement. Le résultat du développement est présenté dans le Tableau 3.6. La résine résiduelle est peu présente dans la Figure a), mais existe partout dans la Figure b).

Par la Figure 3.9 et le Tableau 3.6, on peut conclure que le procédé 3 est le meilleur pour la résine SPR220-7 en considérant la grandeur du carré après le développement et la quantité de

résine résiduelle. Puis, par la Figure 3.8 et le Tableau 3.5, le procédé 1 est le meilleur pour la résine SPR220-3 en utilisant les mêmes critères que SPR220-7.

À partir des procédés optimisés des deux résines, nous choisissons la résine adaptée pour notre projet. Les critères sont la déformation du contour des carrés pour les pattes et l'effet de protection de la gravure.

Le Tableau 3.7 et la Figure 3.10 montrent la grandeur du contour après le développement. Le design du masque est un carré dont la largeur est 650 μm . La grandeur et la forme du carré sont changées après le développement.

Tableau 3.7 Les grandeurs de carrés après le développement.

Résine utilisée	Grandeur du carré (μm)
SPR220-3	643
SPR220-7	650
Masque (grandeur initiale)	650

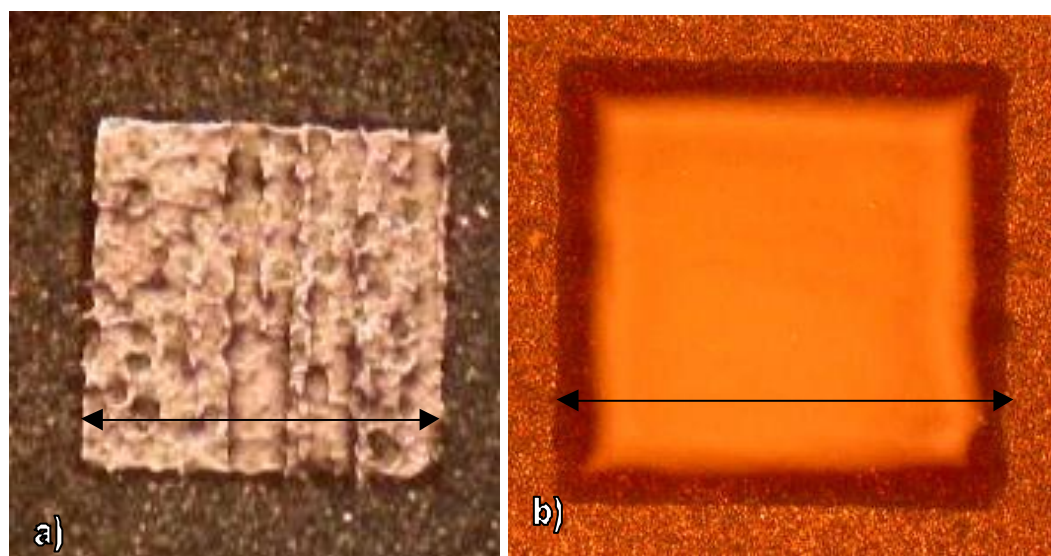


Figure 3.10 La déformation de la couche de résine sur un échantillon de type n. La photo (a) montre un carré d'arête de 643 μm recouvert de résine SPR220-3. La photo (b) montre un carré recouvert de SPR220-7 où la largeur du carré est 650 μm . La couleur et le contraste différents viennent de l'intensité différente de lumière du microscope.

La Figure 3.10 montre les contours des carrés de résines SPR220-3 et SPR220-7. Par le Tableau 3.7, on peut conclure que la résine SPR220-7 résiste mieux au développement. Nous observons aussi dans la Figure 3.10 (a) que la surface de la couche de SPR220-3 possède les traces qui sont causées par la surface rugueuse de la couche d'étain. Dans la photolithographie, la couche de la résine SPR220-3 est relativement mince pour la surface rugueuse et ainsi conduit à un revêtement irrégulier qui forme des traces pendant la cuisson (hard bake). La comparaison des Figures 3.10a et 3.11a supporte cette explication. La Figure 3.11a montre un carré sur

l'échantillon de type p. Le carré est plus lisse que celui montré à la Figure 3.10a à cause de la différente rugosité des échantillons de type n et p (voir la Figure 3.2). D'un autre côté, la couche de la résine SPR220-7 est assez épaisse pour produire une surface lisse après le recuit pour n'importe quel type d'échantillon.

Puis, les Figures 3.11 et 3.12 montrent la résine et la couche d'étain à chacune des étapes de la microfabrication. Les Tableaux 3.7 et 3.9 montrent les changements du contour après le développement et après la gravure d'étain respectivement. Le tableau 3.9 sera discuté dans la prochaine section.

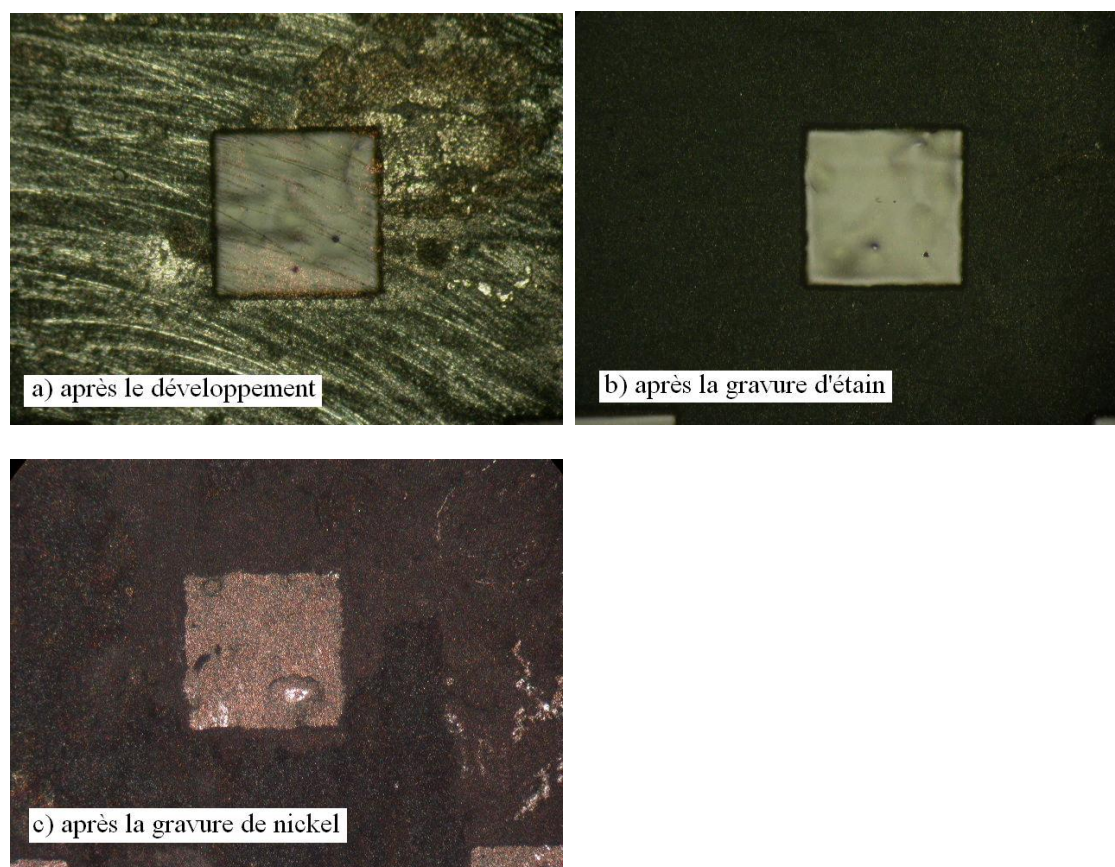


Figure 3.11 Les photos des carrés pour les trois étapes avec la résine SPR220-3. La grandeur du carré de Figure (a) est environ $643 \mu\text{m}$. Les échelles des Figure (b) et (c) sont identiques à celle de la Figure (a). La couche d'étain est gravée dans la Figure (c) pour mesurer l'arête du carré (de nickel).

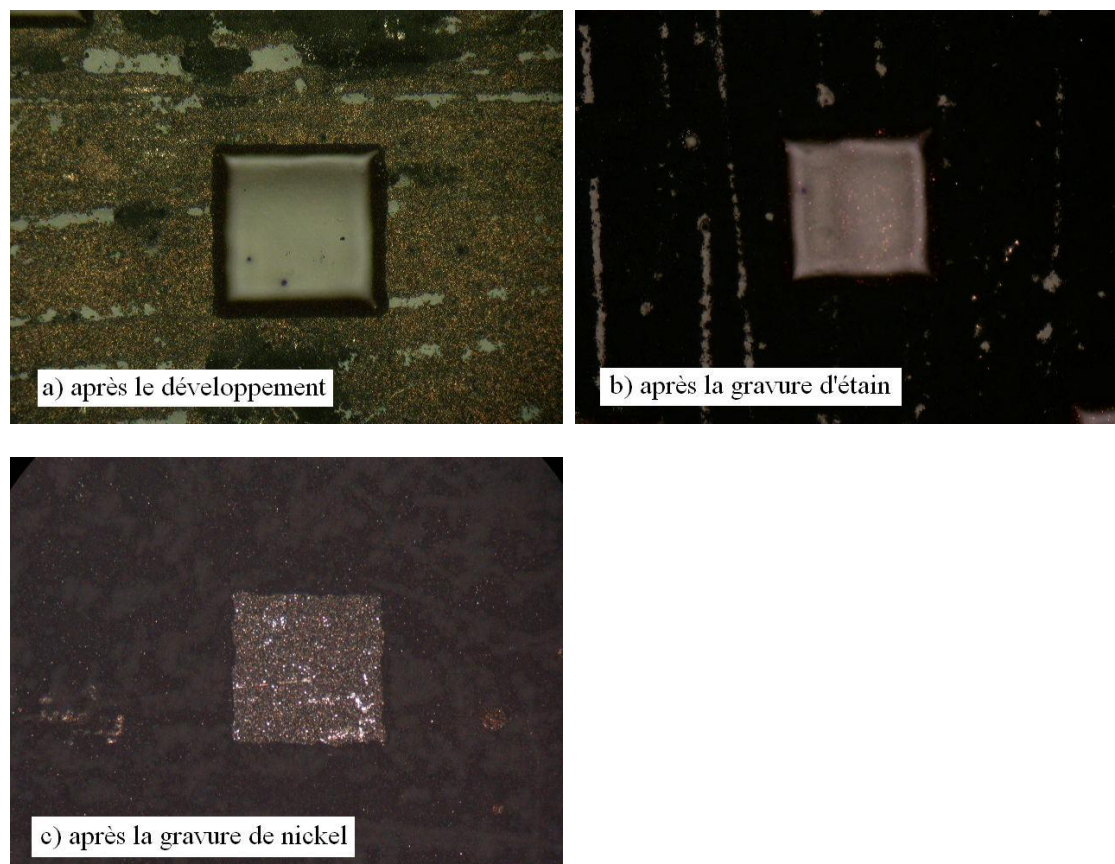


Figure 3.12 Les photos des carrés pour les trois étapes avec la résine SPR220-7. La grandeur du carré de la Figure (a) est environ $650\text{ }\mu\text{m}$. Les échelles des Figure (b) et (c) sont identiques à celle de la Figure (a).

En comparant ces deux résines, la résine SPR220-3 possède un profil plus perpendiculaire qui est un avantage pour conserver les contours des carrés. La résine SPR220-7 possède un meilleur effet de protection contre la gravure d'étain et le développement. Lorsque le temps de gravure est plus de quelques minutes, la résine SPR220-7 est le meilleur choix. Par contre, la résine SPR220-3 est le meilleur choix lorsque le temps de gravure est moins d'une minute.

3.7 La gravure d'étain

La gravure d'étain suit la photolithographie. La couche d'étain sur les pattes (les carrés de la Figure 3.10) est protégée par la couche de résine. Nous présentons dans cette section l'effet de

protection de résine et la vitesse de gravure, en fonction des différents facteurs contrôlés. Le procédé utilisé est présenté dans la section 2.5.3.

Nous utilisons les échantillons dont la couche d'étain est de $1.25\text{ }\mu\text{m}$ pour mesurer la vitesse de gravure et pour éviter la sur-gravure causée par l'inhomogénéité de l'épaisseur de la couche. Nous observons que l'épaisseur n'est pas homogène pour une couche qui est plus épaisse que $10\text{ }\mu\text{m}$ (produit par le procédé présenté dans la section 2.5.3). L'inhomogénéité causée par le procédé est discutée dans la section 4.2.

La température de l'acide influence la vitesse de gravure et l'effet de protection de la résine. Nous utilisons l'acide concentré à 10% dans le procédé de gravure décrit dans la section 2.5.3. Cependant, le temps de gravure est moins d'une minute (pour une épaisseur de $1.25\text{ }\mu\text{m}$) et ne présente pas bien la relation entre la température et la vitesse de gravure parce que l'incertitude relative est proche de 50%. Le graphique de la Figure 3.13 montre la vitesse de gravure en fonction de la température où la concentration d'acide est 0.67%, ce qui montre une réduction majeure de la vitesse de gravure (par un facteur plus grand que 25). Puis, le Tableau 3.8 décrit les observations faites sur les résines et sur les couches d'étain après la gravure (le procédé décrit dans la section 2.5.3, avec un acide concentré à 10%). Le temps de gravure n'est pas identique pour tous les échantillons dans le Tableau 3.8 parce que la gravure est arrêtée lorsque nous observons la déformation du contour.

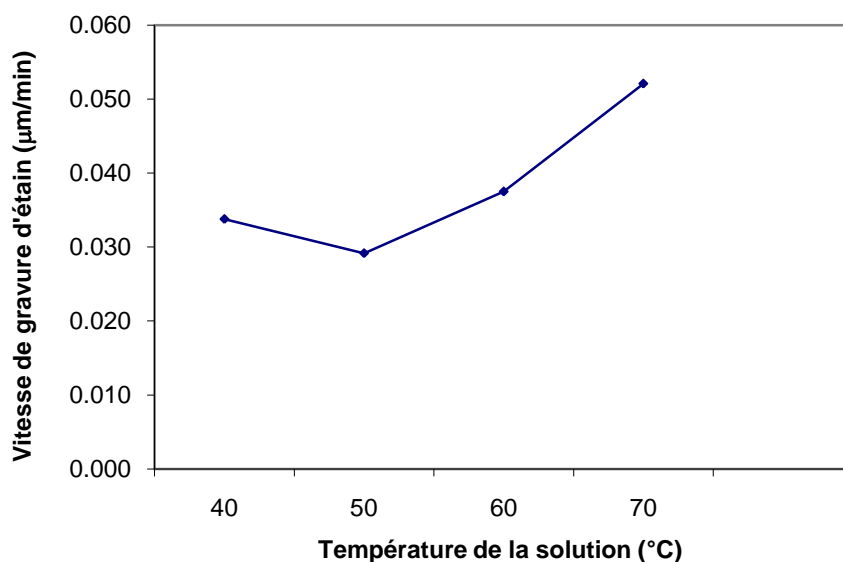


Figure 3.13 La vitesse de gravure d'étain en fonction de la température de la solution de gravure dans l'acide concentré à 0.67%.

Tableau 3.8 L'observation sur les résultats de la gravure d'étain par l'acide concentré à 10%, à différentes températures de la solution.

Température (°C)	Déformation du contour	Résultat de la gravure
24	Très peu	complète
40	Peu	Reste peu d'étain
50	Très peu	Reste d'étain
60	Très peu	Reste d'étain
70	Peu	Reste peu d'étain

Par la Figure 3.13, nous observons que la vitesse de gravure augmente avec l'augmentation de la température. Puis, par le Tableau 3.8, la couche d'étain est gravée complètement à 24°C, avec peu de déformation.

Outre la température, la concentration de l'acide influence aussi la vitesse de gravure. La Figure 3.14 montre le changement de la vitesse de gravure en fonction de la concentration de la solution.

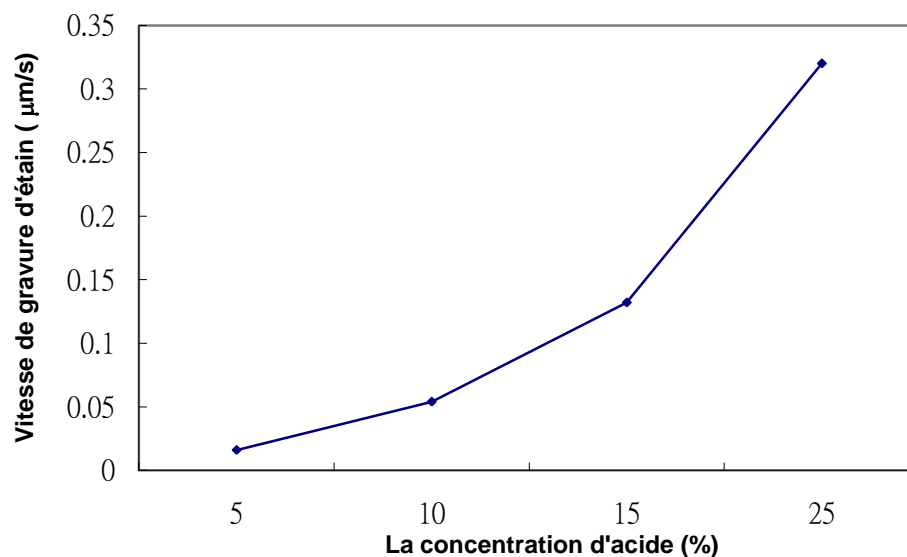


Figure 3.14 La vitesse de la gravure d'étain en fonction de la concentration d'acide nitrique, à 24 °C.

Par la Figure 3.14, nous observons que la vitesse de gravure augmente avec l'augmentation de la concentration d'acide. Nous désirons augmenter la vitesse de gravure pour gagner du temps, à condition de garder le contour du design (la couche de résine).

L'épaisseur de la couche d'étain n'est pas homogène pour les échantillons dont la couche d'étain est plus épaisse que 10 μm. L'inhomogénéité de la couche d'étain amène une augmentation du temps de gravure pour les zones où le revêtement est plus épais et une sur-gravure dans les régions plus minces. Nous voulons connaître l'influence de la sur-gravure sur la déformation du contour. Le Tableau 3.9 montre la déformation des contours après certains temps de gravure. La résine utilisée est SPR220-7. La gravure est arrêtée lorsque la couche d'étain est gravée pour toute la surface de l'échantillon. La grandeur du carré avant la gravure est de 650μm.

Tableau 3.9 Résultats de sur-gravure où l'épaisseur de la couche d'étain est de 10 μm .

Échantillon	Température (°C)	Concentration (%)	Temps (s)	Arête du carré après la gravure (μm)
#1	24	10	42	591
#2	40	10	17	588
#3	50	10	17	588
#4	60	10	17	574
#5	40	25	5	586
#6	40	25	8	591
#7	24	15	17	584
#8	24	5	142	591
#9	24	25	25	502
#10	24	25	20	509

Nous voulons maximiser la vitesse de gravure en protégeant le contour. Bien que le graphique de la Figure 3.13 montre une augmentation de la vitesse de gravure avec la température, nous observons par le Tableau 3.8 que la température ambiante (24°C) est le meilleur choix pour éviter la déformation du contour. La Figure 3.14 montre la relation entre la concentration d'acide et la vitesse de gravure qui se maximise avec l'acide concentré à 25%. Puis, le Tableau 3.9 montre que la déformation se minimise à 24°C avec l'acide concentré à 10%. Nous concluons que l'acide concentré à 10% à une température de 24°C maximise la vitesse de gravure en protégeant le contour.

Les échantillons à graver possèdent une couche d'étain de 70 μm dans le procédé décrit dans la section 2.5.3. Toutefois, nous avons développé le procédé de gravure d'étain avec des échantillons dont les épaisseurs de la couche d'étain sont de 1.25 μm et de 10 μm au lieu de 70 μm . Cependant, l'incertitude (du temps de gravure) causée par l'inhomogénéité des épaisseurs

est importante lorsque l'épaisseur est de 70 μm . Nous avons choisi donc d'utiliser les échantillons avec la couche d'étain mince. Puis, nous avons observé le résultat de gravure pour les échantillons normaux (avec 70 μm d'étain). Nous observons que le temps de gravure nécessaire (avec 70 μm d'étain) est de 3 à 5 minutes. Et l'arête du carré après la gravure est d'environ 590 μm .

Le mouillage est un autre facteur qui influence la structure de la couche d'étain et par conséquent, la vitesse de gravure. Le Tableau 3.10 montre les résultats de gravure faite à 24 °C avec l'acide concentré à 0.67%. La gravure est arrêtée lorsque la couche d'étain est gravée complètement.

Tableau 3.10 L'influence de mouillage sur les résultats de gravure de couche mince.

Épaisseur de couche d'étain (μm)	Facteurs contrôlés	Temps de gravure (min)
1.5	Avec mouillage	50
1.5	Sans mouillage	10
2.5	Sans mouillage	50
2.5	Avec mouillage	50

Par le Tableau 3.10, nous voyons que le mouillage augmente le temps nécessaire pour la gravure pour l'échantillon avec $1.5\mu\text{m}$ d'étain. Puis, le mouillage n'influence pas le temps de gravure pour l'échantillon avec $2.5\mu\text{m}$ d'étain. Nous observons aussi que le mouillage n'a pas un effet positif (la diminution du temps) sur le temps de gravure pour les échantillons dont l'épaisseur de la couche d'étain est de $70\mu\text{m}$.

3.8 La gravure de nickel

La gravure de nickel prend significativement plus de temps que la gravure d'étain. La solution de gravure est un mélange d'hydruure d'ammonium et de peroxyde d'hydrogène. La protection du contour des pattes carrées est un défi. Nous cherchons un procédé qui déforme peu le contour. Les résultats suivants montrent les influences de la température et de la concentration de la solution sur le résultat de la gravure. Le procédé utilisé est présenté dans la section 2.5.4.

La température de la solution de gravure influence la vitesse de gravure. La vitesse de gravure n'est pas homogène pendant tout le procédé. Elle diminue avec le temps. La raison est l'instabilité de la solution de peroxyde d'hydrogène. L'inhomogénéité de l'épaisseur de la couche de nickel amène aussi une augmentation du temps de gravure pour les zones où le revêtement est plus épais et une sur-gravure dans les régions plus minces. La Figure 3.15 montre le changement de la vitesse de gravure en fonction de la température de solution.

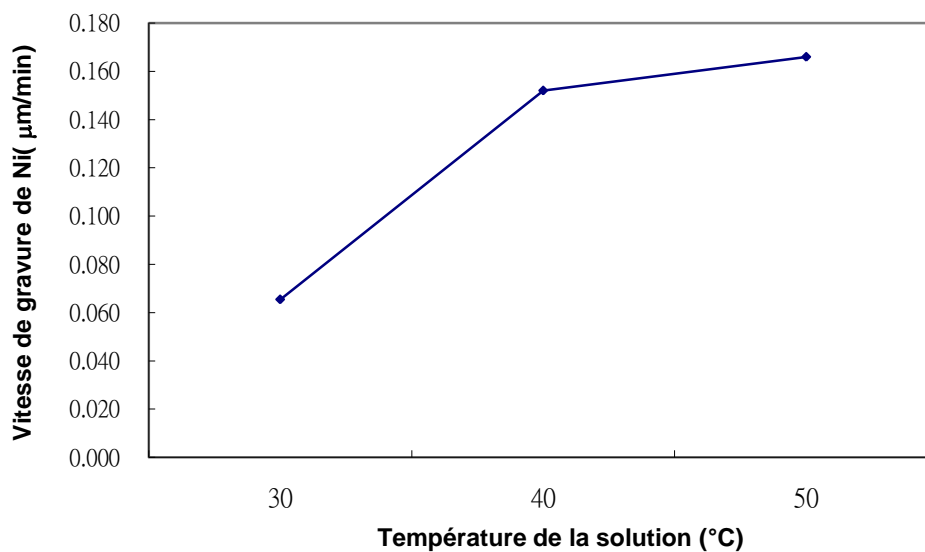


Figure 3.15 La vitesse de gravure de nickel en fonction de la température de solution. La proportion d'hydrure d'ammonium dans la solution est de 85%.

La concentration d'hydrure d'ammonium est un autre facteur qui influence la vitesse de gravure. Nous mesurons la vitesse de gravure avec différentes proportions d'hydrure d'ammonium et de peroxyde d'hydrogène. La Figure 3.16 présente la vitesse de gravure pour les différentes proportions d'hydrure d'ammonium.

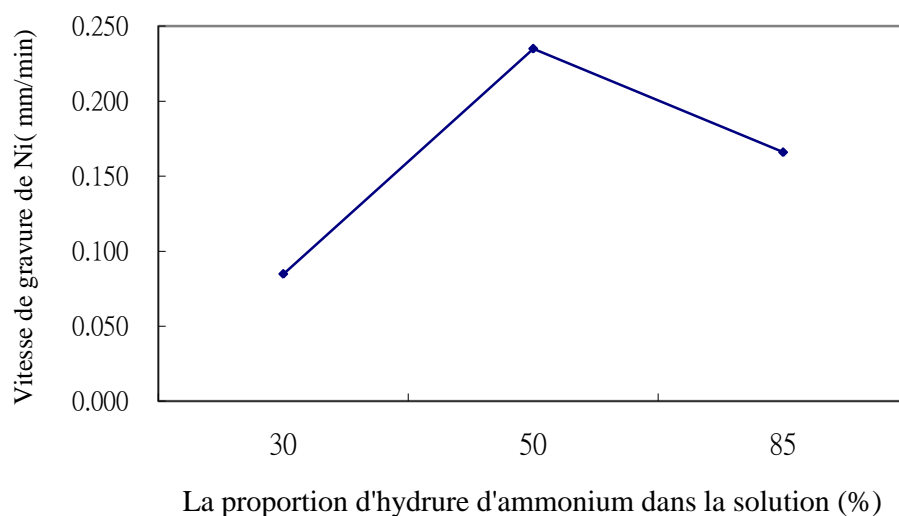


Figure 3.16 Vitesse de gravure de nickel en fonction de la proportion d'hydruure d'ammonium lorsque la température de la solution d'attaque est de 50°C.

Outre la vitesse de gravure, la déformation du contour est un autre critère de choix des procédés. La résine résiste très mal la gravure de la solution basique. Cependant, la couche d'étain résiste bien à cette solution basique pendant la gravure de nickel. Le Tableau 3.11 montre le changement de la grandeur du contour pour différentes conditions de gravure de nickel. La proportion d'hydruure d'ammonium de la solution est de 50%. La gravure est arrêtée lorsque la couche de nickel est gravée pour toute la surface de l'échantillon.

Tableau 3.11 La déformation du contour après la gravure de nickel.

L'échantillon	Température (°C)	Temps (min)	Grandeur du contour avant la gravure (µm)	Grandeur du contour après la gravure (µm)
#1	50	180	586±5	571
#2	50	180	591	591
#3	50	180	584	584
#4	50	180	591	580
#5	70	70	502	502
#6	61	60	509	509
#7	61	75	509	509

Par les Figures 3.15 et 3.16 et le Tableau 3.11, nous observons que les conditions à 50°C avec 50% d'hydrure d'ammonium mènent à la plus grande vitesse de gravure. Nous observons que le procédé #6 possède la meilleure vitesse que les procédés #1 à #4 et ne déforme pas le contour. Cependant, le peroxyde d'hydrogène produit de plus en plus de bulles avec l'augmentation de la température. Lorsque la température de la solution dépasse 50°C, la vitesse de gravure augmente encore, mais devient instable. Nous considérons que la vitesse optimale maximum est obtenue à 50°C.

3.9 Les photos d'assemblage

L'assemblage de deux demi-dispositifs influence les propriétés finales du module. Un décalage entre les pattes de chaque sous-ensemble amène de mauvais contacts entre les pattes et le plaque céramique et ainsi augmente la résistance électrique du dispositif. Les Figures 3.17 et 3.18 montrent les résultats de brasage et de coupe, effectués selon la description détaillée dans la section 2.6 du chapitre 2.

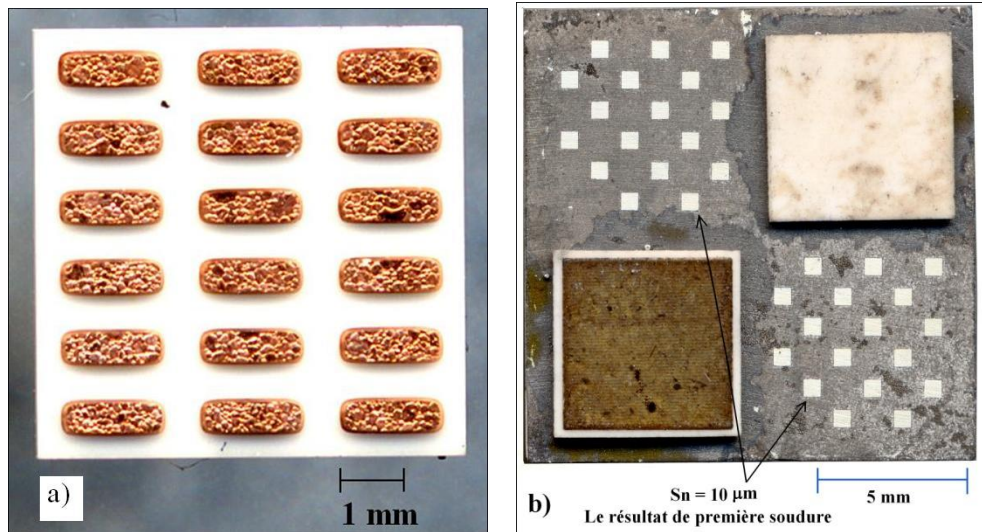


Figure 3.17 Le résultat de première soudure. La photo a) montre la plaque céramique avec les conducteurs de cuivre. La photo b) montre deux plaques céramiques soudées sur une plaque d'alliage thermoélectrique. L'épaisseur de la couche d'étain est de $10\ \mu\text{m}$. Le phénomène de la sur-gravure de la couche d'étain causée par l'inhomogénéité de l'épaisseur (de la couche d'étain) est petit.

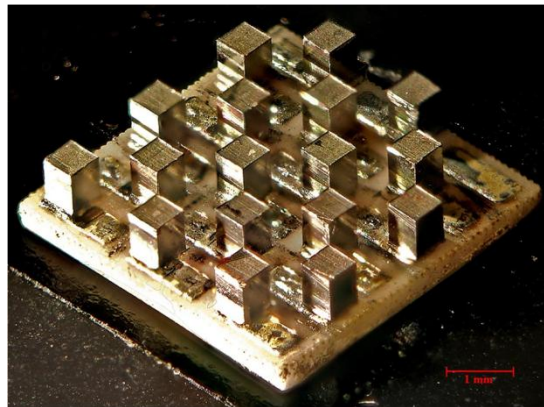


Figure 3.18 Le demi-dispositif de type p après brasage et coupe des pattes.

Par la Figure 3.18, nous voyons que les pattes se collent régulièrement sur la plaque céramique. Nous concluons que la première soudure est réussie. Puis, les parties indésirables (hors des pattes) sont enlevées par la coupe de module. Nous concluons que le procédé de la coupe de module est faisable avec une bonne précision. La Figure 3.19 montre la photo du dispositif produit et assemblé par notre procédé. La photo montre le résultat d'assemblage final,

fait à l'aide du gabarit présenté à la Figure 2.14. Nous n'observons pas de problèmes associés au décalage des pattes de type n et de type p. Nous présentons les mesures des propriétés du dispositif dans la section 3.10.

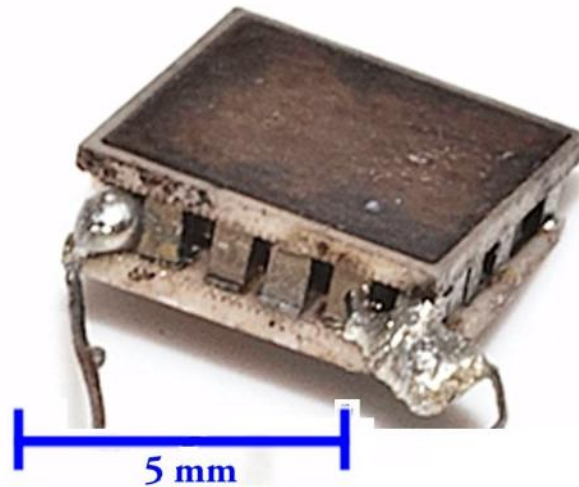


Figure 3.19 Le dispositif produit par notre procédé avec deux fils électriques. Il y a 17 couples (des pattes de type n et de type p) dans une surface de $6.65\text{mm} \times 6.65\text{mm}$. La longueur des pattes est de 1 mm.

3.10 Les propriétés thermoélectriques des dispositifs

La résistance électrique de notre dispositif, mesurée entre les deux contacts électriques montrés à la Figure 3.19 est de 150 ohms. La résistance électrique d'un dispositif commercial est environ 2 ohms. La valeur de la figure de mérite de notre dispositif est donc trop basse à cause de sa haute résistance électrique, ce qui rend non pertinente toute autre caractérisation des propriétés thermoélectriques du module. Nous supposons que les décalages des pattes de type n et de type p (environ $150\text{ }\mu\text{m}$) dans l'assemblage final est la raison principale de l'augmentation de résistance électrique. Les mauvais contacts causés par les décalages entre les pattes et la plaque céramique diminuent la conductivité électrique des dispositifs. Nous analysons ce problème et la perspective d'amélioration dans la section 4.6.

Nos résultats des essais de traction montrent que les adhésions des couches de nickel et d'étain sont meilleures que la résistance mécanique des matériaux thermoélectriques du fait que

la rupture se produise dans le matériau thermoélectrique et non pas à l'interface de brasage. Cependant, nous ne mesurons pas la résistance mécanique des dispositifs parce que les essais de traction ne sont pas adaptés aux modules assemblés (voir le procédé détaillé des essais de traction dans la section 2.7).

CHAPITRE 4 L'ANALYSE DES RÉSULTATS

Nous analysons les facteurs qui influencent les propriétés des dispositifs. Puis, nous proposons des voies pour relever les défis de procédés qui permettront d'améliorer la figure de mérite des dispositifs.

4.1 Introduction

M. Kishi a présenté une série de procédés de production des micro-dispositifs semblable à ceux développés dans notre projet [KIS 1999]. La Figure 1.13 présente la série de procédés de M. Kishi. Il a utilisé des monocristaux de silicium pour le substrat. Une couche mince métallique est déposée sur le substrat. La couche de nickel est déposée sur les semi-conducteurs de type n et p. Les semi-conducteurs sont soudés sur le substrat par l'étain et ensuite coupés par la scie. Les demi-modules de type n et p sont combinés pour les dispositifs. La dimension d'une patte est $120\ \mu\text{m} \times 120\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$ de hauteur.

Dans notre projet, le substrat est l'alumine dont la surface est plus rugueuse que celle des monocristaux de silicium. En comparant avec notre procédé, dans la méthode proposée par Kishi, un traitement de la surface des monocristaux de Si est nécessaire pour former une couche d'isolant entre les monocristaux et les contacts électriques parce que les monocristaux sont des conducteurs. Ce traitement augmente le prix et complique les procédés. En comparant avec les monocristaux, les avantages de l'alumine sont (i) son prix moins important et (ii) sa faible conductivité électrique faisant qu'elle est isolante. Cependant, parmi les désavantages de l'alumine il y a la surface rugueuse qui augmente les difficultés du dépôt des électrodes. Nous notons cependant que la rugosité de la surface d'alumine n'influence pas la précision de l'assemblage.

Les monocristaux de silicium possèdent une conductivité thermique plus importante et une résistance mécanique plus faible que l'alumine. La résistance mécanique des monocristaux est cependant plus grande que celle des matériaux thermoélectriques (Bi_2Te_3). En conséquence, l'utilisation des monocristaux n'a pas d'impact sur les propriétés mécaniques des dispositifs. La haute conductivité thermique des monocristaux augmente le coefficient de performance des

dispositifs. Un dispositif réel doit être supporté par des plaques isolantes électriques, et normalement la présence de ces plaques (céramiques ou autres) fait qu'on doit ajouter des résistances thermiques parasites en série avec le dispositif idéal (sans plaque céramique). La conductivité thermique accrue des monocristaux de Si (par rapport aux plaques céramiques) fait que cette résistance parasite (qui a pour effet de réduire le facteur de performance du dispositif réel) soit plus petite que dans le cas des plaques céramiques. Ceci a un effet positif sur le coefficient de performance du dispositif réel, par rapport à l'utilisation des plaques céramiques, car la résistance parasite (indésirable) se voit réduite.

4.2 Influence de la rugosité de la surface sur l'adhésion des couches de résine

En comparant notre projet avec l'autre procédé de microfabrication développé par Kishi, la rugosité de la surface des échantillons des alliages TE est différente. Nous présentons la rugosité de la surface de nos échantillons de type n et de type p dans cette section. Puis, nous présentons les influences de la rugosité sur l'adhésion des couches des résines SPR220-3 et SPR220-7. Nous présentons aussi les incertitudes de la gravure des couches métalliques causées par la surface rugueuse.

Nous avons traité les semi-conducteurs par l'attaque chimique suivie du polissage. La rugosité de la surface des échantillons dépend du procédé d'attaque chimique. Dans la Figure 3.3 et le Tableau 3.2, nous avons présenté trois procédés et les meilleurs procédés respectivement pour les semi-conducteurs de type n et p. Les trois procédés amènent différents finis de surface des semi-conducteurs de type n et p après l'attaque chimique. La surface traitée par le procédé B est la plus rugueuse. Puis, celle traitée par le procédé C est la plus lisse. La différence de la rugosité vient du degré d'attaque qui est influencé par la concentration d'acide nitrique des solutions d'attaque (solutions #1, #2 et #3 dans le Tableau 3.2 et dans la section 2.3.3). Dans la Figure 3.3, nous observons que pour les échantillons de type p, le procédé C amène la plus grande adhésion de la couche de nickel. Roy a présenté une observation : il a montré que la surface lisse favorise l'adhésion, mais une surface comme un miroir n'est pas favorable pour l'adhésion des couches métalliques [ROY 2007]. En conséquence, nous diminuons le degré

d'attaque chimique jusqu'à ce qu'il soit suffisant pour enlever les traces de polissage. Nous observons que la surface n'est pas lisse comme un miroir avec le procédé C pour l'échantillon de type p.

La Figure 3.2 montre la rugosité des surfaces après l'attaque chimique. La taille des défauts de surface des semi-conducteurs de type n ($8\text{ }\mu\text{m}$) est plus grande que l'épaisseur de la couche de nickel ($5\text{ }\mu\text{m}$). Puis, la taille des défauts des semi-conducteurs de type p est $3\text{ }\mu\text{m}$. Il nous semble que la surface des échantillons de type p est encore plus lisse que celle de type n après le dépôt d'étain. La rugosité influence le résultat de cuisson et le choix des résines. Nous supposons que l'irrégularité de la surface du carré de type n dans la Figure 3.10a est causée par la rugosité parce que nous n'observons pas le même phénomène dans le carré de type p (voir la Figure 3.11a) qui est lisse. Puis, l'adhésion de la résine SPR220-3 est meilleure pour le semi-conducteur de type p que le type n. Nous observons que le contour des carrés de SPR220-3 après la photolithographie est parfois déformé ou réduit pour le type n, mais ne se déforme généralement pas pour le type p. D'un autre côté, le contour de SPR220-7 résiste toujours bien pour la photolithographie. Nous concluons que la surface rugueuse possède un effet négatif sur l'adhésion des résines. Cependant, l'effet négatif n'est pas évident lorsque la résine est assez épaisse. Nous supposons que l'épaisseur de la couche de résine doit être plus grande que les tailles des défauts pour que le contour résiste bien durant le procédé de photolithographie.

Dans la gravure d'étain et de nickel, nous observons que la couche mince est gravée complètement dans une zone alors qu'il en reste dans d'autres zones. Nous supposons que la différence de la durée de gravure vient des épaisseurs irrégulières. En conséquence, les zones où le revêtement est plus épais augmente la durée de gravure et amène la sur-gravure dans les zones plus minces. La sur-gravure augmente la déformation de contour des carrés. En comparant les deux types de semi-conducteurs, la durée de gravure est plus homogène pour le type p du fait qu'il y ait une plus faible irrégularité des épaisseurs de la couche d'étain pour cet alliage TE. Selon l'homogénéité de temps de gravure pour le type n et p, nous supposons que la rugosité est un des facteurs qui influencent la régularité des épaisseurs des couches. La surface polie possède l'effet positif sur l'homogénéité des épaisseurs. Outre la rugosité, les détails du procédé de dépôt, par exemple, l'utilisation du mélangeur et les formes des porte-échantillons, peuvent aussi influencer l'homogénéité de l'épaisseur.

4.3 L'analyse de la résistance mécanique des dispositifs

Nous analysons la résistance mécanique des dispositifs à chacune des étapes de la production afin de trouver les conditions qui permettent de la maximiser. La résistance mécanique des dispositifs est conditionnée par la plus faible valeur des trois résistances mécaniques suivantes : l'adhésion de la couche de nickel sur le semi-conducteur, l'adhésion de la couche d'étain sur le nickel et la résistance mécanique des semi-conducteurs.

Lorsque les échantillons sont brisés dans les essais de traction, les ruptures peuvent se produire dans le semi-conducteur, dans l'interface Ni-semi-conducteur ou une combinaison des deux. Nous n'observons pas de rupture dans l'interface entre le nickel et l'étain. L'adhésion de la couche d'étain est la plus forte. L'adhésion de la couche de nickel sans défaut est meilleure que la résistance mécanique des semi-conducteurs. Cependant, la résistance en tension est basse (par exemple 103 kg/cm^2) lorsqu'une portion de la rupture se produit dans l'interface Ni-semi-conducteur. Puis, la résistance en tension de l'éprouvette d'un même échantillon (un échantillon carré peut se diviser à quatre éprouvettes des essais de traction) est de 150 kg/cm^2 lorsque la rupture se produit dans le semi-conducteur. Nous supposons que les défauts dans l'interface Ni-semi-conducteur réduisent la résistance en tension. Les sources de défauts sont les contaminants de la surface, la contamination de la solution de dépôt de nickel et la vitesse de dépôt non appropriée (voir la section 2.4.1 pour la vitesse optimisée dans le procédé de dépôt de nickel). La Figure 4.1 présente les surfaces brisées des pattes dans les essais de traction [VAS 2006].

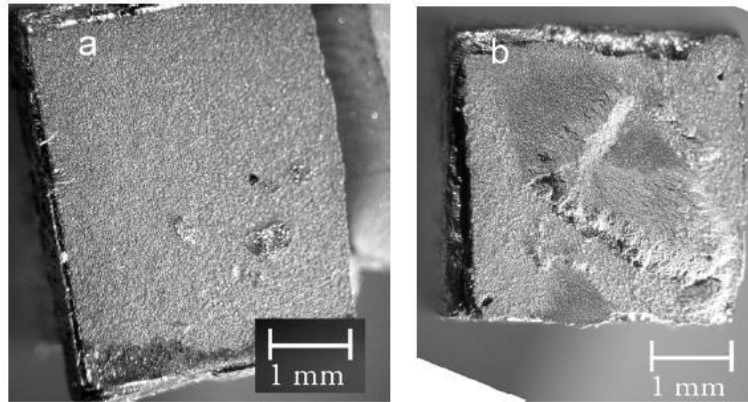


Figure 4.1 Les surfaces brisées des échantillons après l'essai de traction. La photo a) présente l'exemple d'une surface brisée dans l'interface Ni-semi-conducteur. La photo b) présente la surface brisée dans le semi-conducteur [VAS 2006].

Outre l'effet des défauts, l'adhésion de la couche de nickel est influencée par la température du traitement thermique (par exemple, le mouillage et la soudure), la vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche. Vasilevskiy a présenté les influences du traitement thermique et de l'épaisseur de la couche sur l'adhésion de la couche de nickel [VAS 2006]. Selon Vasilevskiy, l'adhésion diminue avec l'augmentation de la température du traitement thermique et de l'épaisseur. Dans ce projet, nous avons aussi étudié l'influence de ces deux facteurs. La Figure 3.7 montre la même conclusion que Vasilevskiy concernant l'effet de l'épaisseur et l'effet du traitement thermique. Dans la Figure 3.7, le mouillage diminue l'adhésion pour l'échantillon « 2.75 μm ». À l'autre côté, l'augmentation de l'adhésion pour l'échantillon « 1.5 μm » amenée par le mouillage vient d'une autre raison que nous ne connaissons pas bien. Nous supposons que la diminution de l'adhésion vient de l'expansion thermique. Le coefficient d'expansion thermique du nickel est différent de celui du semi-conducteur. Lorsque l'échantillon est chauffé, la différence de déformation produit une forte contrainte dans le semi-conducteur et dans l'interface de Ni-semi-conducteur qui réduit l'adhésion de la couche de nickel. Par la Figure 3.6, l'adhésion est généralement diminuée avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de nickel. Nous supposons que la contrainte produite par l'expansion thermique monte avec l'augmentation de l'épaisseur.

Le Tableau 3.4 montre que l'adhésion des couches métalliques augmente avec l'augmentation de la vitesse de dépôt. Hemmou a fait la recherche sur les propriétés des couches de nickel déposées par évaporation sur des substrats de verre et du Si [HEM 2008]. Parmi les recherches sur l'influence de la vitesse de dépôt, le procédé de Hemmou est le plus semblable à le nôtre. Hemmou a observé que l'adhésion augmente avec l'augmentation de la vitesse de dépôt pour le substrat du Si. Il a montré que l'augmentation de la vitesse de dépôt diminue la contrainte et la grandeur des grains. Dans notre projet, la vitesse de dépôt de nickel double lorsque la température de solution monte de 80 à 88°C. Nous supposons que la montée de la contrainte amenée par l'augmentation de la température de 8 degrés est négligeable. La contrainte diminuée par l'augmentation de la vitesse de dépôt augmente l'adhésion de la couche de nickel.

La vitesse de dépôt d'étain dépend du courant électrique. La température de solution et la tension électrique restent identiques pendant le dépôt. Les contraintes thermiques et les énergies des ions sont identiques dans les différentes conditions de vitesse de dépôt. Nous supposons que la diminution de contrainte est la raison principale qui amène l'augmentation de l'adhésion. Cependant, nous ne connaissons pas l'influence de la grandeur des grains sur l'adhésion.

4.4 Le choix des résines

Les épaisseurs des couches et les résistances à la gravure des deux résines sont présentées dans les sections 3.6 à 3.8. Roy a utilisé les résines positives SPR220-3 et SPR220-7 dans la photolithographie [ROY 2007]. Roy a choisi ces deux résines à cause de leurs épaisseurs adaptées pour la surface rugueuse des échantillons. Cependant, dans la section 4.2, nous avons supposé que l'épaisseur de la résine SPR220-3 est trop mince pour le semi-conducteur de type n. On trouve que l'épaisseur et la résistance à la gravure de la résine SPR220-7 sont mieux adaptées à nos conditions de production. Les raisons sont présentées dans cette section.

La Figure 1.21 montre l'étude sur la série de résine SPR220. Dans la Figure 1.21, la distance entre les tranchées est de quelques micromètres. Puis, la frontière entre les zones développées et non développées est presque rectiligne et verticale. Selon la Figure 1.21, la résine n'est pas déformée après le développement. Cependant, dans notre projet, le Tableau 3.5 montre

les différents résultats. Le contour des carrés produits par SPR220-3 est légèrement déformé. Le Tableau 3.5 montre aussi la grande déformation de la couche de SPR220-3 pour le sur-développement. Puis, la frontière des couches des résines SPR220-3 et SPR220-7 après le développement est courbée dans notre projet plutôt qu'une ligne verticale tel que montrée dans la Figure 1.21. En considérant les facteurs contrôlés dans la photolithographie qui sont le type de masques et le temps d'exposition et de développement, nous supposons que le masque souple est la raison principale de la frontière non-verticale. Nous observons que la partie noire (le design des carrés) du masque souple laisse passer une partie de la lumière d'exposition. Cependant, nous ne connaissons pas le coefficient de transparence exact du masque souple.

Les Figures 3.11 et 3.12 montrent les couches de résine à chacune des étapes de la microfabrication. Le carré de résine SPR220-3 (la Figure 3.10a) après le développement possède la surface rugueuse qui ne diminue pas la résistance à gravure de la résine. Les carrés dans les photos (les Figures 3.11a et 3.12a) possèdent une bordure noire qui est aussi la couche de résine. La couleur de bordure est plus sombre parce que la bordure non-verticale réfléchit moins de lumière vers la caméra. Le Figure 4.2 illustre la dispersion dans la réflexion de la lumière.

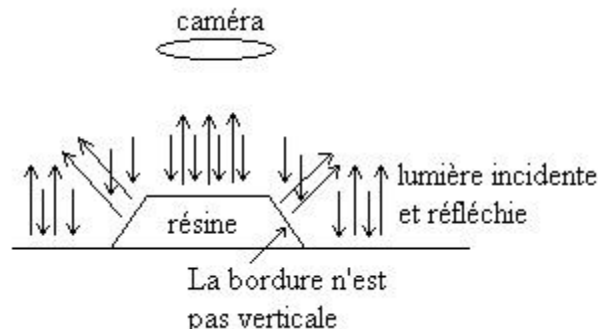


Figure 4.2 La bordure des carrés n'est pas verticale et réfléchit moins de lumières vers la caméra.

Le Tableau 3.9 montre que la déformation du contour est de 60 μm ou plus pour la résine SPR220-7 après la gravure d'étain. La déformation de la résine SPR220-7 est trop grande pour la microfabrication. La résistance à la gravure de la résine SPR220-3 est pire que celle de la résine SPR220-7. Pour réduire la déformation, nous analysons les facteurs contrôlés qui sont la durée de gravure, la température de cuisson, le procédé de gravure d'étain et l'adhésion de la couche de

résine. Nous trouvons que la sur-gravure est la raison principale de la déformation parce que nous observons que la déformation est moins de $1\text{ }\mu\text{m}$ sans sur-gravure.

La résine SPR220-7 est le meilleur choix en considérant l'existence de sur-gravure et la rugosité de la surface de semi-conducteur de type n. Cependant, la résine SPR220-3 demande moins de temps d'exposition et de développement. La frontière entre les zones développées et non développées de SPR220-3 est plus verticale que celle de SPR220-7. La résine SPR220-3 est un bon choix si on peut éviter la sur-gravure et la rugosité de la surface.

4.5 Les défis de l'assemblage

Une certaine quantité d'alliage de brasage est nécessaire pour souder les échantillons sur les plaques céramiques. Nous essayons les échantillons dont l'épaisseur de la couche d'étain est de $10\text{ }\mu\text{m}$, $40\text{ }\mu\text{m}$ et $70\text{ }\mu\text{m}$. Les résultats montrent que la couche de $70\text{ }\mu\text{m}$ possède la meilleure adhésion. Puis, l'épaisseur de la couche d'étain de la plaque céramique est de $50\text{ }\mu\text{m}$. L'épaisseur d'étain totale avant l'assemblage est de $50\mu\text{m} + 70\mu\text{m} = 120\text{ }\mu\text{m}$. Après l'assemblage, l'épaisseur est de $50\text{ à }70\text{ }\mu\text{m}$. L'alliage de brasage excédentaire est poussé vers l'extérieur des pattes. Il y a un risque de court-circuit lorsque la quantité de l'alliage excédentaire est grande. Les Figures 4.3a et b montrent des sections transversales des dispositifs dont l'épaisseur de l'alliage de brassage est variable. La Figure 4.3a montre qu'une couche d'étain de $120\text{ }\mu\text{m}$ ($50\mu\text{m} + 70\mu\text{m} = 120\mu\text{m}$ avant la soudure) n'amène pas de problème de court-circuit. Nous observons aussi l'alliage excédentaire dans les travaux de recherche de M. Kishi [KIS 1999] dans la Figure 4.3c. Les diviseurs peuvent contrôler l'épaisseur de la couche d'étain après l'assemblage à une valeur adaptée (de $50\text{ à }70\text{ }\mu\text{m}$) pour diminuer la quantité d'alliage excédentaire (voir la section 2.6.1 pour la description du rôle des diviseurs).

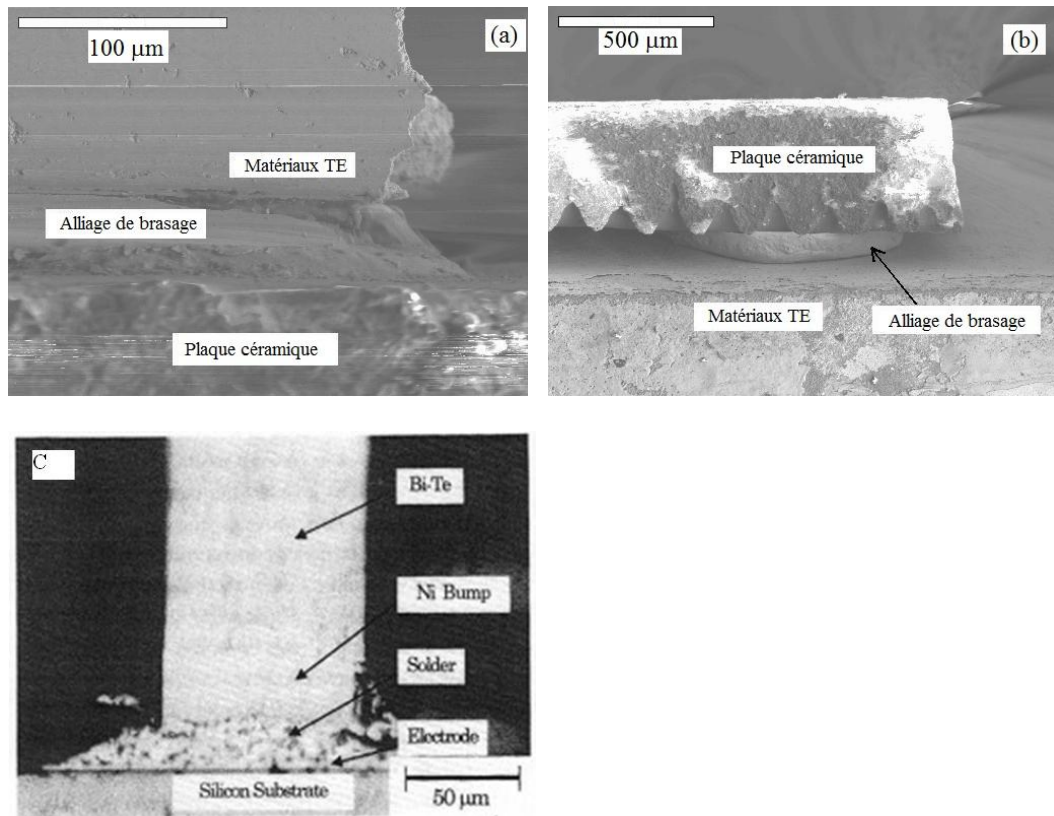


Figure 4.3 Les sections transversales des dispositifs thermoélectriques. La photo a) montre la section transversale d'une patte de notre dispositif où il y a peu d'alliage excédentaire dont l'épaisseur est d'environ 50 μm . La photo b) montre la section transversale de notre dispositif dans le cas où il y a plus d'alliage de brasage excédentaire dont l'épaisseur est d'environ 100 μm . Nous observons que l'alliage excédentaire forme un cylindre. La photo c) présentée par M. Kishi [KIS 1999] montre l'alliage excédentaire poussé vers l'extérieur des pattes.

4.6 Les sources d'incertitudes et l'alignement

Nous discutons les tolérances des procédés et les grandeurs des incertitudes dans cette section.

La mesure montre que notre dispositif possède une grande résistance électrique (150 ohms) qui diminue le coefficient de performance. Nous supposons que l'augmentation de la résistance électrique est causée par l'assemblage imprécis. Dans notre procédé, nous faisons l'alignement de l'assemblage par les instruments de soudure dont l'incertitude est de 50 à 100 μm .

Nous faisons des soudures à trois reprises pour assembler les dispositifs. L'incertitude totale était donc de 150 à 300 μm pour une inter-distance des pattes de 400 μm . Les décalages des pattes pouvaient donc amener de mauvais contacts qui réduisent la conductivité électrique.

Les incertitudes venaient de chacune des étapes de la production de dispositifs. Les incertitudes de l'attaque chimique, du dépôt des couches métalliques, de la photolithographie et de la coupe de module sont quelques micromètres alors que celles de gravure des couches métalliques sont de quelques micromètres à 60 micromètres pour la sur-gravure. Les incertitudes principales venaient donc de l'assemblage par soudage. La conception d'un nouveau procédé d'alignement est donc nécessaire dans la prochaine itération pour l'optimisation du procédé d'assemblage. Le but est de diminuer les incertitudes d'assemblage à quelques micromètres qui se réfèrent à la précision de la machine de photolithographie.

CONCLUSION

Notre projet de recherche sur la conception et le développement d'une série de procédés pour la fabrication de modules thermoélectriques de faible taille est constitué de plusieurs étapes que nous avons développées et décrites dans ce mémoire. Les procédés incluent le traitement de la surface, la microfabrication et l'assemblage des dispositifs. La plupart des procédés atteignent les buts visés par le projet, et la séquence des étapes a abouti vers un dispositif. Cependant, certains procédés possèdent encore une grande incertitude et ne sont pas assez satisfaisants. Les avantages et les points faibles des procédés développés sont présentés dans les paragraphes suivants.

Le traitement de la surface contient le polissage, l'attaque chimique et les dépôts de nickel et d'étain. La résistance mécanique des dispositifs dépend de ces procédés. Le procédé de microfabrication contient le choix de résine, le développement et la gravure chimique. La microfabrication influence les tolérances pour l'étape d'assemblage des dispositifs. L'assemblage contient la première soudure aux contacts métalliques des plaques céramiques, la coupe des pattes dans chaque demi-module et la deuxième soudure et assemblage final. La méthode d'assemblage influence les propriétés mécaniques et électriques des dispositifs.

Nous avons coupé la tige des alliages de tellure de bismuth par une scie à lame de diamant de la compagnie RFK Diamond Touch Technology Inc. Puis, nous avons fait le polissage par des papiers sablés aux grains de $2.5\text{ }\mu\text{m}$ suivi de la poudre de polissage dont la taille des abrasifs est de $1.5\text{ }\mu\text{m}$. Après le polissage, nous avons utilisé une séquence d'attaque chimique à partir d'acides. La durée d'attaque chimique était d'environ 7 minutes.

Le polissage et l'attaque chimique ont pour but de produire une surface homogène en enlevant la couche endommagée par la coupe à partir de la tige extrudée. Il est difficile d'évaluer l'épaisseur de la couche enlevée et la surface rugueuse du matériau semi-conducteur après l'attaque chimique. Une perspective d'amélioration est l'attaque chimique électrolytique qui permettrait de produire une surface lisse après l'attaque chimique. Puis, le contrôle de la vitesse de gravure est généralement plus simple par le procédé électrolytique.

Nous avons déposé une couche de nickel de $5\text{ }\mu\text{m}$ par un procédé non-électrolytique en utilisant les solutions de plaquage développées par Caswell. La durée de plaquage était d'environ

15 minutes à 87°C. Puis, le dépôt d'une couche d'étain de 70 μm par le plaquage électrolytique est optimisée par une durée d'environ 2 heures avec un courant électrique de 0.23 mA/mm².

Le dépôt d'étain et de nickel atteignent leurs buts en vue du produit visé. L'adhésion des couches métalliques est plus grande que la résistance mécanique des semi-conducteurs thermoélectriques. D'un autre côté, le défi principal est l'inhomogénéité de l'épaisseur de la couche d'étain. L'incertitude relative à l'épaisseur d'étain est d'environ 10%. Nous observons que la vitesse de dépôt n'est pas identique dans les différentes zones de l'échantillon. Nous supposons que la concentration des ions n'est pas homogène dans la solution. Une perspective d'amélioration est l'optimisation des détails du procédé, par exemple, le volume de solution électrolytique et la grandeur du courant électrique.

Nous avons utilisé la résine SPR220-7 dans la photolithographie. Nous avons fait l'exposition pendant 60 seconds suivie d'un développement de deux minutes et 30 secondes. Après la photolithographie, nous avons fait la gravure chimique humide d'étain dans l'acide nitrique concentré de 10% à 24°C pendant 3 à 5 minutes. Puis, nous avons utilisé une solution de gravure composée de NH_4OH (50 %) et de H_2O_2 (50 %) pour graver le nickel. La gravure a été faite à 50°C pendant 45 minutes à 2 heures.

La microfabrication inclut le choix de résine, le développement et la gravure. La résine SPR220-7 protège bien la couche d'étain pendant la gravure. Le procédé de développement satisfait la tolérance demandée et n'amène pas à la déformation du contour. Le défi principal dans la gravure d'étain est la déformation du contour causée par la sur-gravure. Nous diminuons l'inhomogénéité des épaisseurs de la couche pour éviter la sur-gravure.

Nous avons soudés quatre plaques céramiques sur un échantillon par l'instrument d'assemblage à 300°C (la première soudure). Puis, nous avons fait la coupe de module par la scie RFK Diamond Touch Technology Inc. Nous avons produit les demis modules de type n et de type p par la première soudure. Puis, nous les avons combinés ensemble pour produire le dispositif thermoélectrique final (la deuxième soudure).

L'assemblage contient trois étapes et on y trouve deux défis principaux. Le premier défi est la résistance mécanique des soudures. Pour satisfaire les besoins de durabilité des modules, l'épaisseur totale d'alliage de brasage avant l'assemblage est de 120 μm . Le deuxième défi est l'alignement des pattes et des plaques céramiques. Le manque d'alignement précis cause le

décalage entre les pattes et les plaques céramiques. Une perspective d'amélioration est la conception d'un nouvel instrument d'alignement qui permettra de diminuer l'incertitude de décalage à quelques micromètres.

En général, les procédés développés ont permis de fabriquer avec succès un petit module constitué de 17 couples thermoélectriques. Les résultats d'évaluation de chaque étape montrent que les procédés peuvent s'appliquer pour la minimisation de taille des dispositifs. Nous avons démontré que l'utilisation des procédés de microfabrication permet la fabrication d'un dispositif au complet et diminue les incertitudes de production, cependant la méthode d'assemblage final reste à améliorer.

BIBLIOGRAPHIE

- [ARA 2003] S. Arai, T. Hasegawa and N. Kaneko, Fabrication of 3-D Ni/Cu Multilayered Microstructure by Selective Etching of Ni, *Journal of the Electrochemical Society*, 150, C-798-C801 (2003).
- [BER 1991] P. Berger et al., Monolithically Peltier-Cooled Vertical-cavity Surface Emitting Lasers, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.59, No.1 (1991), 117-119.
- [BOT 2006] H. Bottner et al., *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano : Miniaturized Thermoelectric Converters*, D. M. Rowe, CRC Press, Chap 49, 46-1 - 46-18.
- [BOT 2005] H. Bottner, Micropelt Miniaturized thermoelectric Devices :Small size, High Cooling power Densities, short Response time (2005), 24th International Conference on Thermoelectrics (ICT), 1-8.
- [CHA 2005] CHANG, K.L., LEE, C.K., HSU, J.W., HSIEH, H.F., SHIH, H.C. (2005). The etching behaviour of n-GaP in aqua regia solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(1), 77-84.
- [CHU 2000] D. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. R. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher and M. G. Kanatzadis, CsBi_4Te_6 : a high performance thermoelectric material for low-temperature applications, *Science*, Vol. 287 (2000), 1024-1027.
- [DUT 1985] N. Dutta et al., Monolithically integrated thermoelectric controlled laser diode, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.47, No.3 (1985), 222-224.
- [DUC 1995] O. V. Duchenko, V. I. Dybkov, Determination of NiBi_3 reaction-diffusion constants in Ni-Bi couples, *Journal of materials science letters* (1995), 14, 1725-1727.
- [EL 2004] M. S. El-Genk, H. H. Saber, J. sakamoto and T. Caillat, Performance Tests of Coated and Uncoated Segmented Skutterudites/BiTe Thermoelectric Unicouples (2005), 24th International Conference on Thermoelectrics (ICT).
- [FAN 2001] X. Fan et al., Integrated Cooling for Si-based Microelectronics, *Proceedings of the 20st International Conference on Thermoelectrics*, Beijing, China (2001), 405-408.

- [FLE 1999] J.-P. Fleurial, G. J. Snyder, J. A. Herman, P. H. Giauque, et al, Thick-Film Thermoelectric Microdevices, 18th International Conference on Thermoelectrics (1999) (ICT), 294-300.
- [GEO 1984] Georges F. Vander Voort, *Metallography : Principles and Practice*, McGraw-Hill Inc.
- [GOL 1954] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, The Use of Semiconductors in Thermoelectric Refrigeration, *Brit. J. Appl. Phys.* Vol. 5 (1954), 386-390.
- [GOL 1955] H. J. Goldsmid, Thermoelectric Applications of Semiconductors, *J. Electronics*, Vol. 1 (1955), 218-222.
- [GOL 1958] H. J. Goldsmid, A. R. Sheard and D. A. Wright, The Performance of Bismuth Telluride Thermojunctions, *Brit. J. Appl. Phys.* Vol. 9 (1958), 365-370.
- [GOL 1986] H. J. Goldsmid, *Electronic refrigeration*, Pion (London, 1986).
- [GOL 2003] H. J. Goldsmid, Solid-state and vacuum thermo-elements, 22th International Conference on Thermoelectrics (2003) (ICT), 433-438.
- [HEM 2008] M. Hemmous et al., Effect of deposition rate and thickness on the structural and electrical properties of evaporated Ni/glass and Ni/Si(1 0 0) thin films, *Microelectronic Journal* 39 (2008), 1545-1549.
- [HAR 2002] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh and B. E. LaForge, Quantum dot superlattice thermoelectric materials, *Science*, Vol. 297 (2002), 2229-2232.
- [HAS 2005] Hassan El-Hofy, *Advanced Machining Processes*, McGraw-Hill.
- [HAV 1984] S. Hava et al., Monolithically Peltier-Cooled Laser Diodes, *J. Lightwave Technology*, Vol. LT-2, No.2 (1984), 175-179.
- [HIC 1993] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Effect of Quantum-well Structures on the Thermoelectric figure of merit, *Phys. Rev B*, Vol. 47 (1993), 12727-12731.
- [ILZ 1980] ILZYCER, D., SHER, A., SHILOH, M., Electrical contacts to thermoelectric bismuth telluride based alloys, 3rd International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, (1980) 200-202.

- [IOF 1956] A.F.Ioffe, *Semiconductor Thermoelements*, Nauka, M.-L., (1956).
- [IOF 1956] A.F.Ioffe, S. V. Airepetyants, A. V. Ioffe, N. V. Kolomoets and L. S. Stil'bans, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* Vol. 20 (1956), 65.
- [IOF 1957] A.F.IOFFE, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Infosearch ltd London, (1957).
- [IVO 1983] Ivor Brodie and Julius J. Muray, *The Physics of Microfabrication*, Plenum Press.
- [JUN 1997] K.B.Jung, E.S.Lambers et al., High rate dry etching of $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ and NiFeCo , *Appl. Phys. Lett.*, Vol.71, No.9, (1997), 1255-1257.
- [KAC 1998] KACSICH, T., KOLAWA, E., FLEURIAL, J.P., CAILLAT, T., NICOLET, M.A.. Films of Ni-7 at% V, Pd, Pt and Ta-Si-N as diffusion barriers for copper on Bi_2Te_3 , *Journal of Physics D : Applied Physics*, 31(19), (1998), 2406-2411.
- [KEI 2006] H. T. Keibe, L. Rauscher, S. Fujimoto, T. Kurosawa, T. Kanda, Development of thermoelectric generating cascade modules using silicide and Bi-Te, 25th International Conference on Thermoelectrics (2006) (ICT).
- [KIJ 2006] Bambu Kajikawa. *Thermoelectric Power Generation System Recovery Industrial Waste Heat*. Thermoelectrics Handbook D.M.Rowe (2006).
- [KIS 1999] M. Kishi et al, Micro-Thermoelectric Modules and Their Application to Wristwatches as an Energy Source, 18th International Conference on Thermoelectrics (1999) (ICT), 301-7.
- [LAN 2008] Y.C. Lan, D.Z. Wang, G. Chen, Z.F. Ren, Diffusion of nickel and tin in p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ thermoelectric materials, *Applied Physics Letters*, v 92, n 10, 10 March (2008), 101910-1-3.
- [LIN 2000] Y. M. Lin, X. Sun and M. S. Dresselhaus, Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires, *Phys. Rev.B*, Vol. 62 (2000), 4610-4623.
- [MAD 1997] Marc Madou, *Fundamentals of Microfabrication*, Ron Powers.
- [MEU 2001] Michel Meunier, *Microfabrication : cours PHS8310*, École polytechnique de Montréal. Département de génie physique (2001).

- [NAK 1998] M. Nakayama et al., Focused ion beam etching of resist/Ni multilayer films and applications to metal island structure formation, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 16, No.4, (1998), 2511-2514.
- [NEU 1989A] Neuhaus, P. Herzig, C. Systematic investigation of grain boundary self and impurity diffusion in nickel with regard to segregation effects. Zeitschrift fur Metallkunde, 80(4), 220-226.
- [NEU 1989A] Neuhaus, P. Herzig, C. Grain boundary self and impurity (In, Sn, Sb, Te) diffusion in nickel over large temperature ranges. Diffusion and Defect Data-Solid State Data, part A, 66-69(2), 799-804.
- [POL 2001] D. A. Polvani, J. f. Meng, N. V. Chandra shekar, J. Sharp and J. V. Badding, Large Improvement in Thermoelectric Properties in Pressure- Tuned p Type $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$, Chem. Mat. Vol. 13 (2001), 2068-2071.
- [RAB 2001] O. Rabin, Y. M. Lin and M. S. Dresselhaus, Anomalously high thermoelectric figure of merit in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ nanowires by carrier pocket alignment, Appl. Phys. Letters, Vol. 79 (2001), 81-83.
- [ROS 1959] F.D. Rosi, B. Abeles and R. V. Jensen, Material for thermoelectric refrigeration, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 10 (1959), 191.
- [ROW 2006] Rowe, David Michael, *Thermoelectrics Handbook : macro to nano*, Boca Raton, Fla. : CRC Taylor & Francis, (2006).
- [ROY 2007] Frédéric Roy, *Fabrication et caractérisation des contacts électriques de modules à effet Peltier faits à base de matériaux thermoélectriques : $(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3$* , École Polytechnique de Montréal (2007).
- [SEM 1967] V. Semenyuk, *Isseldovanie Deistvitelnikh Kharakteristik Poluprovodnikovikh Thermoelektricheskikh Okhlazhdauschikh Ustroistv*, abstrat of Ph. Dr. Dissertation, Odessa Technological Institute of Food and Refrigerating Engineering, Odessa, USSR, (1967).
- [SEM 1994] V. Semenyuk, Miniature Thermoelectric Coolers for Semiconductor Lasers, Proceedings of the 13st International Conference on Thermoelectrics, Kansas City, MO (1994), 150-153.

[SEM 1997] V. Semenyuk, Novel High Performance Thermoelectric Microcoolers with Diamond Substrates, Proceedings of the 16st International Conference on Thermoelectrics, Dresden, Germany (1997), 683-686.

[SEM 2001] V. Semenyuk, Thermoelectric Micro Modules for Spot Cooling of High Density Heat Sources, Proceedings of the 20st International Conference on Thermoelectrics, Beijing, China (2001), 391-396.

[SEM 2002] V. Semenyuk, Cascade Thermoelectric Micro Modules for Spot Cooling High Power Electronic Components, Proceedings of the 21st International Conference on Thermoelectrics, Long Beach, CA (2002), 531-534.

[SEM 2006] V. Semenyuk, Miniature Thermoelectric Modules with Increased Cooling Power, 25th International Conference on Thermoelectrics (2006) (ICT), 5.

[SEM 2006] V.A. Semenyuk. *Thermoelectric cooling of Electro-Optic components*. Thermoelectrics Handbook D.M.Rowe (2006).

[SHA 2005] J. Sharp Et al., Measurement of Nanowire Array Properties, Proceedings of the 24st International Conference on Thermoelectrics, Clemson, USA (2005), 83-86.

[SNY 2003] G. Snyder, Thermoelectric Microdevice Fabricated by a MEMS-like Electrochemical Process, Nature Materials/Advance Online Publication (2003), 1-4.

[TAK 2004] R. Takaku, T. Hino, T. shindo, Y. Itoh, Development of Skeleton-type Thermoelectric Module for Power Generation, 23th International Conference on Thermoelectrics (2004) (ICT).

[THI 2008] Clin Thibaut, *Simulations numériques du comportement thermoélectrique de modules thermoélectriques*, École Polytechnique de Montréal (2008).

[VAS 2002] D. Vasilevsky, J.-M. Simard, F. Belanger, F. Bernier, S. Turenne and J. L'Ecuyer, Texture Formation in Extruded Rods of $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ Thermoelectric Alloys, Proceedings of the 21st International Conference on Thermoelectrics, Long Beach, California (2002), 24-27.

[VAS 2006] D. Vasilevskiy, F. Roy, E. Renaud, R. A. Masut et S. Turenne, Mechanical Properties of the Interface between Nickel contact and Extruded $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ Thermoelectric Materials, 25th International Conference on Thermoelectrics (2006) (ICT), 4.

[VEN 2001] R. Venkatasubramanian, E. Silvola, T. Colpitts and B. O'Quinn, Thin film thermoelectric devices with high room-temperature figure of merit, *Nature*, Vol. 413 (2001), 597-602.

[VEN 2006] R. Venkatasubramanian et al., *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano : Superlattice Thin-film Thermoelectric Material and Device Technologies*, D. M. Rowe, CRC Press, Chap 49, 49-1 - 49-15.

[WAR 1991] Warren R. DeVries. *Analysis of Material Removal Processes*. Springer-Verlag (1991).

ANNEXE A –Le protocole du polissage

Le but du sablage est d'uniformiser la surface car, après la coupe, il peut rester en surface des rainures ou des cratères. De plus, il est possible d'utiliser un papier sablé ayant une rugosité plus faible engendrant ainsi une épaisseur plus faible de la surface affectée mécaniquement. Par contre, le sablage a le désavantage de limiter le contrôle de l'épaisseur total de la rondelle.

Les équipements

Table tournante

Papier sablé au grain de 2.5 μm

Poudre de polissage : la taille des abrasifs est de 1.5 μm

Les procédures de polissage

1. Placer la plaque ayant le papier sablé au grain de 2.5 μm sur la table tournante.
2. Faire couler l'eau sur le papier sablé durant le temps que l'on sable.
3. Sabler l'échantillon en faisant des tours autour de la table afin de ne pas induire de directions préférentielles des rainures à la surface. Vu que généralement les échantillons sont de faibles épaisseurs (environ 1 mm d'épaisseur), ne pas faire tourner la table tournante car il y a de forte probabilité d'échapper l'échantillon. Réduire graduellement la pression appliquée lors du sablage afin de réduire la rugosité moyenne obtenue à la fin du sablage.
4. Nettoyer l'échantillon (rincer l'échantillon sous le courant d'eau).
5. Répéter l'étape 1 à 4 avec la poudre de polissage dont la taille des abrasifs est de 1.5 μm .
6. Sécher les échantillons à l'aide d'un fusil à air comprimé.

Les résultats à obtenir

Le fini obtenu devrait être mat, assez homogène et sans rainure très profonde.

ANNEXE B –Le protocole de l’attaque chimique

Le but de l’attaque chimique est d’enlever les résidus et la couche affectée mécaniquement par la coupe et le sablage.

Les équipements

Hotte

Sarrau et gant de sécurité

Bain à ultrason (permet d’obtenir des finis de surface homogène)

7 Bêchers de 150 ml

Cylindre gradué de 100 ml

Cylindre gradué de 10 ml

Tige en verre (pour agiter la solution acide)

Porte-échantillon (ou pince en plastique)

Chronomètre

Solutions utilisées :

Acide chlorhydrique (37% HCl)

Acide nitrique (69% HNO₃)

Acide acétique glaciale (99,7% CH₃COOH)

Eau distillée (filtrée, pas l’eau courante)

Les informations sur l’attaque chimique

Pour l’attaque chimique, des solutions d’eau régale (HCl:HNO₃) sont utilisées avec différentes concentrations. Plus la concentration d’acide nitrique est importante, plus le taux de gravure est important. Par contre, l’acide nitrique laisse une couche de passivation que l’on veut enlever. Il faut donc tremper l’échantillon dans des solutions ayant des concentrations de plus en plus faible d’acide nitrique. Des bains ayant des concentrations HCl:HNO₃ de 1:3, 1:1 et 3:1 seront utilisées avant de tremper l’échantillon dans un bain ne contenant que de l’acide chlorhydrique. L’acide acétique est utilisé pour arrêter le phénomène d’oxydation. L’eau est utilisée afin d’enlever toute forme de résidus à la surface. De plus, avec le bain à ultrason, l’eau a un effet de cavitation qui permet d’arracher de la surface les structures granulaires plus fragiles.

Les préparations des solutions

Il y a 6 solutions à préparer :

Solution #1 : 49 ml de HNO_3 (69%) dans 31 ml de HCl (37%) [$1\text{HCl}:3\text{HNO}_3$]

Solution #2 : 24 ml de HNO_3 dans 56 ml de HCl [$1\text{HCl}:1\text{HNO}_3$]

Solution #3 : 12 ml de HNO_3 dans 68 ml de HCl [$3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$]

Solution #4 : 100 ml de HCl (37%)

Solution #5 : 100 ml de H_2SO_4 99 %)

Solution #6 : 100 ml d'acide acétique (CH_3COOH 99,7%)

Solution #7 : 100 ml d'eau distillée

Attention! Les acides utilisés (HCl et HNO_3) sont très corrosifs. Manipulez ces produits avec soin sous une hotte et en utilisant l'équipement de sécurité (sarrau et gant de sécurité).

1. Pour faire les mélanges $\text{HCl}:\text{HNO}_3$, commencer par mesurer (avec le cylindre gradué de 100 ml) et verser 31 ml, 56 ml et 68 ml de HCl dans trois béchers différents de 150 ml.
2. Dans un quatrième bécher (150 ml), verser environ 100 ml de HCl .
3. Ajouter respectivement 49 ml, 24 ml et 12 ml de HNO_3 dans les trois mêmes béchers de 150 ml afin d'obtenir des concentrations $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ de 1:3, 1:1 et 3:1.

Note : Les solutions obtenues prennent initialement une couleur jaunâtre, mais, avec le temps, elles prendront des teintes allant de rougeâtre à orangée (plus réactive à ce moment là). Il est important d'utiliser les bonnes concentrations de HCl/HNO_3 car sinon l'attaque peut laisser des résidus (surtout pour le type n où le sélénium n'est pas dissout dans la solution).

4. Dans un nouveau bécher de 150 ml, verser 100 ml d'acide chlorhydrique.
5. Dans un nouveau bécher de 150 ml, verser 100 ml d'acide sulfurique.
6. Dans un nouveau bécher de 150 ml, verser 80 ml d'acide acétique.
7. Dans un autre bécher de 150 ml, verser 100 ml d'eau distillée.
8. Laisser reposer les solutions pendant 20 minutes.

Note : Le fait de laisser reposer les solutions avant de réaliser les attaques permet d'obtenir des mélanges $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ plus réactifs.

Note : L'effet de corrosion d'eau régale devient trop fort après environ 45 minutes. Il est recommandé de finir l'attaque chimique avant 45 minutes.

Les procédures

1. Prendre l'échantillon à attaquer avec les pinces en plastique bleu. Afin de faciliter les manipulations, « barrer » les pinces pour qu'elle ne puisse se rouvrir.

Attention! Vu que vous utilisez des acides très corrosifs (HCl et HNO_3), il est important de porter au moins 1 gant de sécurité afin de pouvoir manipuler les béchers contenant les acides durant la procédure complète de nettoyage.

Attention! Avant de démarrer le bain à ultrasons, il est très important d'agiter les solutions d'attaque (HCl/HNO_3) à l'aide d'une tige en verre afin d'éviter qu'une trop forte réaction initiale due aux ultrasons fasse déborder la solution (il y a formation d'une grande quantité de bulles lors du démarrage du bain lorsque l'on laisse reposer pendant un certain temps les solutions d'eau régale).

2. Agiter les solutions d'attaque à l'aide d'une tige en verre et démarrer le bain ultrasons (10 min).

Note : Lors d'une première série d'attaque avec de nouvelles solutions ou après un temps de repos considérable (plus de 15 minutes), il est préférable de tremper délicatement à tour de rôle les solutions d'attaque ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$) dans le bain à ultrasons en s'assurant que la réaction ne forme pas trop de bulles. Cette étape permet de s'assurer que les solutions ne débordent pas lorsque vous les déposerez dans le bain à ultrason lors de la procédure complète de l'attaque chimique.

3. Déposer le bécher contenant la solution #1 ayant une concentration de $1\text{HCl}:3\text{HNO}_3$ (31 ml:49 ml) dans le bain à ultrason (avec un gant de sécurité).
4. Tremper complètement l'échantillon dans le bécher #1 et le laisser dans la solution pendant 1 minute.

5. Durant ce temps, déposer le bécher contenant la solution #2 ayant une concentration de 1HCl:1HNO_3 (56 ml:24 ml) dans le bain à ultrason.
6. Après 1 minute dans la solution #1, retirer l'échantillon du bécher #1 et le tremper dans la solution #2.
7. Retirer le bécher #1 et déposer le bécher contenant la solution #3 ayant une concentration de 3HCl:1HNO_3 (68 ml:12 ml) dans le bain à ultrason.
8. Après 1 minute dans la solution #2, retirer l'échantillon du bécher #2 et le tremper dans la solution #3.
9. Retirer le bécher #2 et déposer le bécher #4 contenant l'acide chlorhydrique dans le bain à ultrason.
10. Après 1 minute dans la solution #3, retirer l'échantillon du bécher #3 et le tremper dans la solution #4.
11. Retirer le bécher #3 et déposer le bécher #5 contenant l'acide sulfurique dans le bain à ultrason.
12. Après 1 minute dans la solution #4, retirer l'échantillon du bécher #4 et le tremper dans la solution #5.
13. Retirer le bécher #4 et déposer le bécher #6 contenant l'acide acétique dans le bain à ultrason.
14. Après 1 minute dans la solution #5, retirer l'échantillon du bécher #5 et le tremper dans la solution #6.
15. Retirer le bécher #5 et déposer le bécher #7 contenant l'eau distillée dans le bain à ultrason.
16. Après 1 minute dans la solution #6, retirer l'échantillon du bécher #6 et le tremper dans la solution #7.
17. Retirer le bécher #6 du bain à ultrason.
18. Après 1 minute dans la solution #7, retirer l'échantillon du bécher #7 et le rincer à l'eau distillée.
19. Sécher l'échantillon à l'air comprimé.
20. Si vous avez d'autres échantillons à attaquer, vider et remplir le bécher #7 d'eau distillée. Reprendre les étapes de « Réalisation de l'attaque chimique » avec un nouvel échantillon.

Note : Les solutions d'attaque utilisées n'ont pas toujours la même réactivité dans le temps. Il est donc préférable de se limiter à attaquer successivement 5 échantillons avant de préparer de nouvelles solutions.

Note : Un moyen alternatif de nettoyage dans l'étape 18 est de mettre l'échantillon dans un bécher contenant l'eau distillée et ensuite reposer ce bécher dans le bain à ultrason pendant 10 minutes.

Note : Il est important de garder la propreté des échantillons.

Les résultats à obtenir

L'attaque ne donne pas exactement les mêmes résultats pour le type P que pour le type N.

Pour le type P, à l'œil nu, la surface apparaît comme étant homogène et de couleur gris pâle (s'approchant du blanc). Au microscope (au grossissement 1000x), la surface devrait être très réfléchissante. La rugosité devrait être assez faible.

Pour le type N, à l'œil nu, la surface apparaît comme étant homogène et de couleur grise. Des régions très réfléchissantes entourés par d'autres beaucoup plus foncées apparaissent au microscope (au grossissement 1000x). La surface est constituée de cratères (régions réfléchissantes) et de structures granuleuses (régions foncées). Celles-ci sont généralement constituées de sélénium non dissout dans les solutions d'attaque (entre autre, la solution d'acide chlorhydrique semble avoir un effet positif pour enlever ces résidus) ou par les ultrasons (l'utilisation de l'eau distillé dans le bain à ultrason permet d'éliminer une certaine quantité de poudre à la surface de l'échantillon). La concentration en acide nitrique, le temps de repos entre utilisation ainsi que le nombre d'attaque effectué par les solutions $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ semblent avoir un effet sur la quantité de cette structure granuleuse se retrouvant sur la surface.

ANNEXE C –Le protocole du plaquage non-électrolytique de nickel

Le but du plaquage est de recouvrir la surface de l'échantillon avec une couche de nickel servant de barrière de diffusion entre le matériau thermoélectrique (Bi_2Te_3) et l'alliage de soudure (SnSb et Sn).

Les équipements

Hotte

Fil d'acier

Porte-échantillon (peut porter 6 échantillons à la fois)

Bain à ultrason (permet d'obtenir des finis de surface homogènes)

1 contenant en verre de 250 ml

2 béchers de 250 ml

Thermomètre

Plaque chauffante

Les solutions A, B et C (kit de plaquage de nickel qui s'agit des désignations de Caswell)

La préparation des solutions de départ et de reconditionnement

La solution de plaquage utilisée est fait à partir de liquides achetés de la compagnie « Caswell ». Il suffit de suivre les recettes suivantes afin de préparer les solutions qui serviront au plaquage. Les mélanges sont faits de façon que le pH reste stable. Deux mélanges peuvent être préparés à l'avance. Un premier mélange servira de solution de départ. Un second mélange sera ajouté au premier après le plaquage d'une série d'échantillon afin de conserver toujours une quantité suffisante de nickel en solution.

Le mélange #1 est utilisé comme solution de départ.

1. Verser 50 ml de la solution A dans un contenant de verre de 1 litre (avec bouchon).
2. Ajouter 150 ml de la solution B.
3. Ajouter 800 ml d'eau distillée.

Le mélange #2 sert pour reconditionner le mélange initial après le plaquage d'une série d'échantillon.

1. Verser 30 ml de la solution A dans un contenant de verre de 100 ml (avec bouchon).

2. Ajouter 60 ml de la solution C.

La préparation de la solution de plaquage

La préparation de la solution de plaquage est influencée par son utilisation antérieure. Il est donc important de faire un suivi de la solution de plaquage. Prendre en note la masse de nickel plaqué (il faut donc mesurer la masse de l'échantillon avant et après le plaquage) ainsi que le nombre de millilitre de la solution de reconditionnement ajouté (il est intéressant de faire la conversion en gramme de nickel ajouté afin de pouvoir faire un bilan de la quantité de nickel restant dans la solution).

1. S'il y a déjà une solution de plaquage disponible, la verser dans un contenant de 250 ml. Par contre, dans le cas où il n'y a pas de solution de départ disponible ou elle est trop contaminée (généralement, il est possible de faire plus de 3 plaquages en reconditionnant de façon convenable la solution de plaquage), verser 200 ml du mélange #1 (mélange préparé à la section 5.2) dans un contenant de 250 ml. Selon la compagnie « Caswell », à l'intérieur de 100 ml de la solution initiale, la solution initiale contient suffisamment de nickel pour plaquer 0,22 g de nickel.
2. Si un certain pourcentage du nickel contenu dans la solution a été plaqué précédemment, ajouter quelques millilitres du second mélange. En proportion, ajouter 20 ml du second mélange pour chaque gramme de nickel plaqué. Considérant la densité du nickel (8,9 g/cm³) et la surface d'une rondelle plaquée (le diamètre des rondelles est de 1 pouce, soit 2,54 cm), lorsque 5 µm de nickel est plaqué sur un échantillon, il faudrait ajouter 0,9 ml du second mélange pour compenser la perte de nickel dans la solution.

$$\left(\text{soit } 5 \mu\text{m}/\text{face} \times 2 \text{ faces} \times 8.9 \text{ g}/\text{cm}^3 \times \pi \left(\frac{2.54 \text{ cm}}{2} \right)^2 \times 20 \text{ ml}/\text{g} \approx 0.9 \text{ ml de solution} \right)$$

Note : La réactivité de la solution baissera avec utilisation. La vitesse de baisse n'est pas trop rapide. La valeur exacte n'est pas notée encore.

Note : Il est possible que l'ajoute de la solution mélangée #2 avant le plaquage soit mieux qu'en ajouter après le plaquage.

Les procédures

1. Préchauffer la plaque chauffante à 100°C.
2. Déposer le bécher contenant la solution de plaquage à la plaque chauffante.
3. Ajouter la solution reconditionnement (mélange #2) pour balancer la concentration des ions de nickel s'il y a lieu.
4. Laisser chauffer la solution jusqu'à bouillir. Puis, attendre la solution à refroidir jusqu'à 87°C. Ajuster la température de la plaque chauffante afin de stabiliser la température.
5. Déposer 6 échantillons à la porte-échantillon.
6. Par la suite, transférer le porte-échantillon vers le bécher contenant la solution de plaquage.
7. Pour démarrer le plaquage, toucher l'échantillon avec un bout de fil d'acier. La réaction devrait démarrer en moins de 1 minute.

Note : Les échantillons à plaquer ne sont pas auto-catalytiques, Mais la réaction peut être activée par un fil d'acier. Lorsque des échantillons ont un contact entre eux, ils peuvent être activés ensemble.

8. Laisser plaquer l'échantillon pendant 15 minutes. Avec ce temps de plaquage, vous devriez obtenir une couche de nickel d'environ 5 μm d'épaisseur (environ 0,05 g plaqué).

Note : Le taux de dépôt varie entre 0,20 $\mu\text{m}/\text{minute}$ et 0,40 $\mu\text{m}/\text{minute}$. Il est influencé par la quantité de nickel à l'intérieur de la solution et par la température de la solution. Le taux de dépôt est généralement un bon indicatif de la « qualité » de la solution de plaquage utilisée.

9. Retirer l'échantillon de la solution de plaquage et le tremper dans le bécher contenant l'eau réchauffée. Cette étape permet de passer par une étape intermédiaire permettant de

refroidir l'échantillon afin d'éviter de produire un choc thermique pouvant affecter soit la couche de nickel ou le matériau thermoélectrique.

10. Déposer les échantillons dans un autre bécher contenant de l'eau distillée. Nettoyer les échantillons.
11. Déposer l'eau distillée propre dans le bécher et déposer le bécher dans le bain à ultrason pendant 15 minutes.
12. Retirer l'échantillon de la porte-échantillon et le sécher à l'aide d'un fusil à air comprimé.

Note : Il est nécessaire d'ajouter l'eau distillée chaude dans la solution de plaquage pendant le processus afin de stabiliser le volume de la solution de plaquage.

Note : Il est important de garder la propreté des échantillons.

Les résultats à obtenir

À l'œil nu, le fini de surface devrait apparaître comme étant homogène, assez réfléchissant et de couleur dorée. Au microscope (grossissement 1000X), il est possible de constater que la croissance de la couche de nickel se fait de façon globulaire.

ANNEXE D –Le protocole du plaquage électrolytique d'étain

Les équipements

1 Bécher de 100 ml

Source de courant

3 fils électriques

Ampèremètre

Porte-échantillon

Kit de plaquage d'étain qui s'agit des désignations de Caswell :

Concentré d'étain

Activateur d'étain

Plaque d'étain

Solution de plaquage : 8.5 ml de H_2SO_4 + 68.5 ml de H_2O + 14 ml de concentré d'étain + 7 ml d'activateur d'étain

Information sur le plaquage

La température fonctionnant est la température ambiante.

La vitesse de dépôt est 6 μm par 10 minutes.

Les procédures

1. Verser la solution de plaquage dans un bécher.
2. Déposer la plaque d'étain dans le bécher.
3. Connecter la source d'électricité, la porte-échantillon, l'ampèremètre et la plaque d'étain ensemble selon la Figure annexe-1.
4. Démarrer la source d'électricité et stabiliser la courant électrique sortie à 0.23 mA/mm².
5. Arrêter le courant après 2 heures.

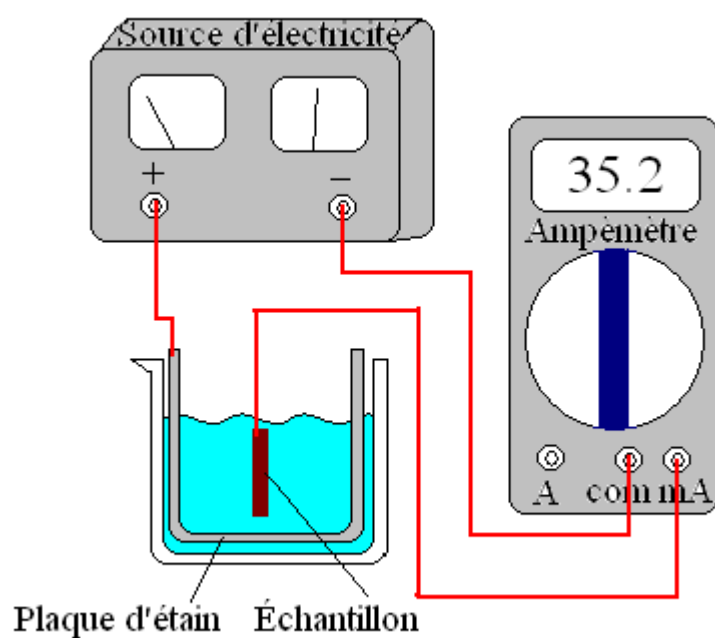


Figure annexe-1 L'instrument de plaquage d'étain

Les résultats à obtenir

La couleur de la couche d'étain est blanche mais n'est pas réfléchissante.

ANNEXE E –Le protocole de la photolithographie

Les équipements

1 Bécher de 300 ml

Résine SPR220-3

Résine SPR220-7

Masque souple (ou masque dur)

Spinner

La machine de photolithographie MA4

Developpeur MF-319

Information sur la photolithographie

La photolithographie doit être faite dans une salle propre pour la microfabrication (par exemple, la salle de blanche dans l'université Polytechnique)

La photolithographie est faite avec la résine SPR220-3 ou la résine SPR220-7

Procédure de la photolithographie avec la résine SPR220-3

1. Démarrer la machine MA4 selon le protocole de MA4 dans la salle de blanche de l'université Polytechnique.
2. Mettre l'échantillon dans le Spinner.
3. Verser quelques gouttes de la résine SPR220-3 sur l'échantillon et vérifier que la résine couvrit complètement la surface de l'échantillon.
4. Démarrer le Spinner selon le protocole de Spinner.
5. Chauffer l'échantillon dans une température de 115°C pendant 1 minute.
6. Installer le masque selon le protocole de MA4 et exposer l'échantillon par le rayon ultra-violet pendant 30 secondes.
7. Verser 100 ml du developpeur MF-319 dans un bécher.
8. Émerger l'échantillon dans le bécher pendant 1 minute et 30 secondes. Mélanger légèrement la solution pendant le développement.
9. Sortir l'échantillon et le rincer par l'eau ionisée.

10. Sécher l'échantillon par le jet d'azote et chauffer l'échantillon dans une température de 150°C pendant 1 minute.

Procédure de la photolithographie avec la résine SPR220-7

1. Démarrer la machine MA4 selon le protocole de MA4.
2. Mettre l'échantillon dans le Spinner.
3. Verser quelques gouttes de la résine SPR220-7 sur l'échantillon et vérifier que la résine couvrit complètement la surface de l'échantillon.
4. Démarrer le Spinner selon le protocole de Spinner.
5. Chauffer l'échantillon dans une température de 115°C pendant 2 minutes.
6. Installer le masque selon le protocole de MA4 et exposer l'échantillon par le rayon ultra-violet pendant 60 secondes.
7. Verser 100 ml du développeur MF-319 dans un bécher.
8. Émerger l'échantillon dans le bécher pendant 2 minute et 30 secondes. Mélanger légèrement la solution pendant le développement.
9. Sortir l'échantillon et le rincer par l'eau ionisée.
10. Sécher l'échantillon par le jet d'azote et chauffer l'échantillon dans une température de 150°C pendant 2 minutes.

Les résultats à obtenir

La couleur de résine après la cuisson (hard bake) est rouge. La surface qui n'est pas couverte par la résine doit être propre (sans résines résiduelles). Lorsque nous observons l'échantillon sous le microscope, la ligne du design doit être claire et n'est pas amorphe.

ANNEXE F –Le protocole de la gravure d'étain pur

Les équipements

1 Bécher de 300 ml

1 mélangeur

Solution de gravure : HNO_3 (10%)

Les procédures

1. Verser 250 ml de solution de gravure dans un bécher.
2. Déposer l'échantillon dans le bécher.
3. Faire la gravure avec l'utilisation du mélangeur.
4. Le temps de gravure est de 3 à 5 minutes (pour 70 μm d'étain).
5. Retirer l'échantillon et le rincer par l'eau distillée.
6. Sécher l'échantillon par le fusil à air comprimé.

Les résultats à obtenir

Avant la gravure, la couleur de la surface est blanche. Après la gravure, la couleur de couche de nickel apparaît et est noire.

ANNEXE G –Le protocole de la gravure de nickel

Les équipements

1 Plaque chauffante

1 Bécher de 250 ml

Solution de gravure : 50 ml de NH_4OH + 50 ml de H_2O_2

Les procédures

1. Verser 100 ml de solution de gravure dans un bécher.
2. Chauffer la solution jusqu'à 50°C et se stabiliser à cette température.
3. Déposer l'échantillon dans le bécher.
4. Graver l'échantillon pendant 45 minutes.
5. Retirer l'échantillon et le rincer par l'eau distillée.
6. Sécher l'échantillon par le fusil à l'air comprimé.
7. Répéter les étapes 1 à 6, si la couche de nickel n'est pas gravée complètement.

Note :

1. Lorsque le nickel réagit avec la solution de gravure, il y a beaucoup de bulles à la surface de l'échantillon.
2. La vitesse de gravure n'est pas stable. La solution de gravure attaque l'échantillon rapidement dans les premières quinze minutes, puis la vitesse de gravure diminue avec le temps. La vitesse de gravure est presque nulle dans une heure.

Les résultats à obtenir

Avant la gravure, la couleur de la surface est noire. Après la gravure, la couleur de l'échantillon est grise pâle, qui est la couleur de l'alliage thermoélectrique.

ANNEXE H –Le protocole de la première soudure

Les équipements

Un instrument d'assemblage

Une plaque chauffante

Quatre pièces céramiques

Un échantillon thermoélectrique

Quatre diviseurs (plaques métaux)

Rosin Flux de M.G.Chemicals

Les procédures

1. Mettre le flux sur quatre plaques céramiques et de l'échantillon.
2. Déposer les plaques céramiques, les diviseurs et l'échantillon dans l'instrument d'assemblage (voir la Figure annexe-2). Faire l'attention sur les emplacements relatifs des plaques céramiques et l'échantillon.
3. Chauffer l'instrument sur une plaque chauffante. Chauffer l'instrument à la température de 300 degrés pendant 5 à 10 minutes.
4. Refroidir l'instrument et sortir l'échantillon.

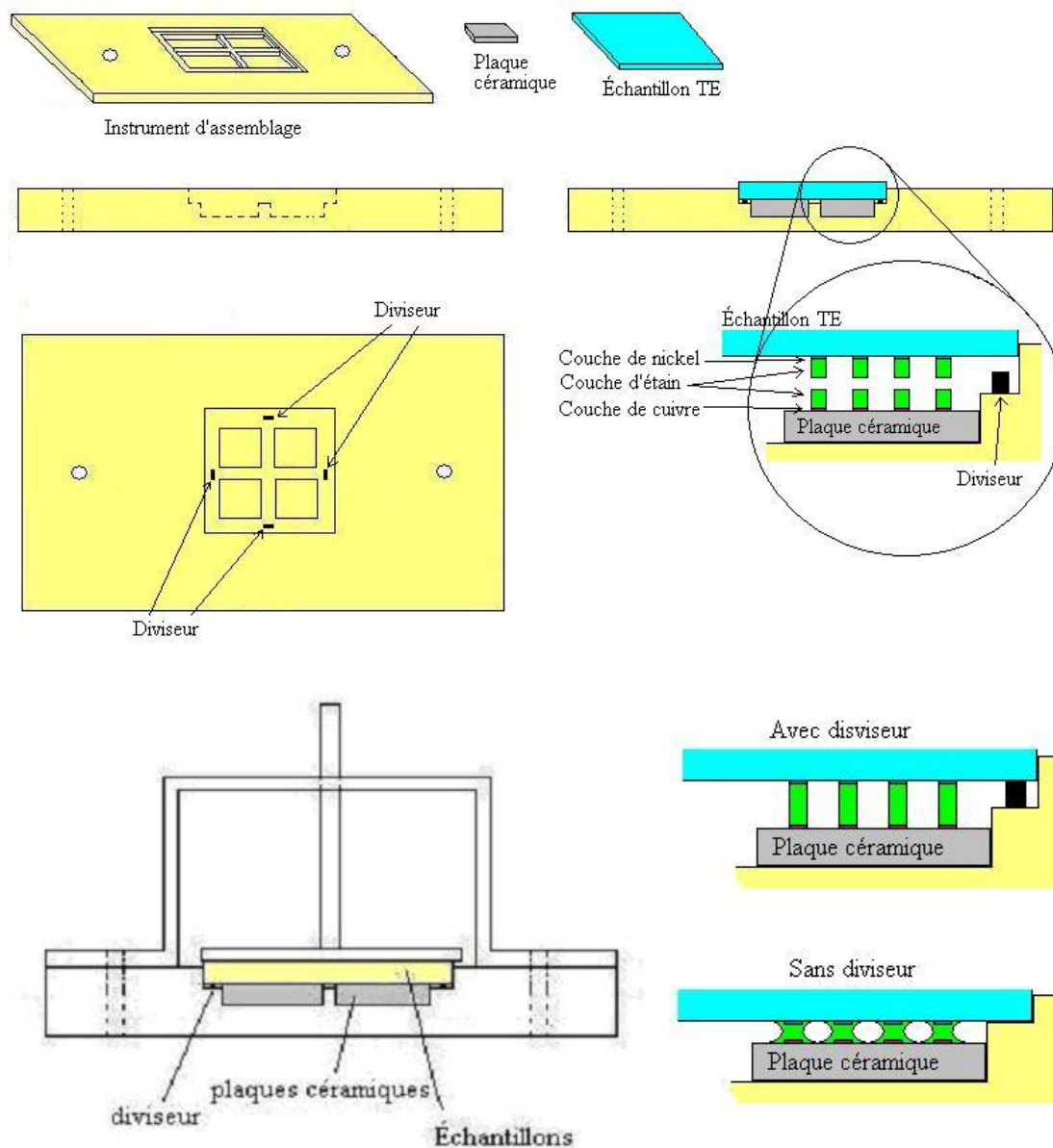


Figure annexe-2 La première soudure

Résultats à obtenir

L'échantillon est soudé avec quatre pièces céramiques.

Note

Les plaques céramiques et l'échantillon sont souvent collés sur l'instrument à cause du flux séché. Nettoyer l'instrument par l'acétone pour enlever l'échantillon.

ANNEXE I –Le protocole de la coupe de module

Les équipements

La machine de coupe RFK Diamond Touch Technology Inc

Une plaque chauffante

Pellicule mince adhésive pour Wafer

Les procédures

1. Mettre une pellicule mince adhésive sur le plateau de coupe.
2. Mettre un échantillon sur la pellicule. Les pièces céramiques est en bas (en contact avec la pellicule).
3. Chauffer le plateau de coupe par la plaque chauffante à 100°C et attendre quelques minutes pour que la pellicule est fondue.
4. Arrête le chauffage de la plaque chauffante. Presser légèrement l'échantillon vers le plateau de coupe, puis refroidir le plateau de coupe dans la température ambiante.
5. Installer le plateau de coupe dans la machine de coupe.
6. Utiliser le microscope de la machine de coupe à s'aligner l'échantillon avec la direction de coupe. La direction de coupe doit être parallèle à la bordure de l'échantillon.
7. Faire la coupe selon les paramètres de coupe. Les paramètres de coupe, par exemple les inter-distances des coupes et les coordonnées de première coupe, sont adaptées à la grandeur de l'échantillon.

Les résultats à obtenir

Nous réussirons une pièce céramique avec les petites pattes au-dessus. Les pattes qui sont supposées à enlever ne doivent pas rester sur la pièce céramique. Lorsque les pattes qui sont supposées à enlever sont collés sur la pièce céramique, il y a deux raisons possibles : (i) la profondeur de coupe n'est pas assez profonde, (ii) l'alliage excédentaire dans la première soudure colle les pattes indésirées.

Note

L'épaisseur de la scie est de 0.4 mm.

ANNEXE J –Le protocole de la deuxième soudure

Les équipements

Un instrument d'assemblage

Une plaque chauffante

Un demi module thermoélectrique de type n

Un demi module thermoélectrique de type p

Rosin Flux de M.G.Chemicals

Les procédures

1. Mettre le flux sur les modules.
2. Déposer les deux modules de type n et type p dans l'instrument d'assemblage (voir la Figure annexe-3). Faire l'attention sur les emplacements relatifs des modules.
3. Chauffer l'instrument sur une plaque chauffante. Chauffer l'instrument à la température de 300 degrés pendant 5 à 10 minutes.
4. Refroidir l'instrument et sortir le dispositif thermoélectrique.

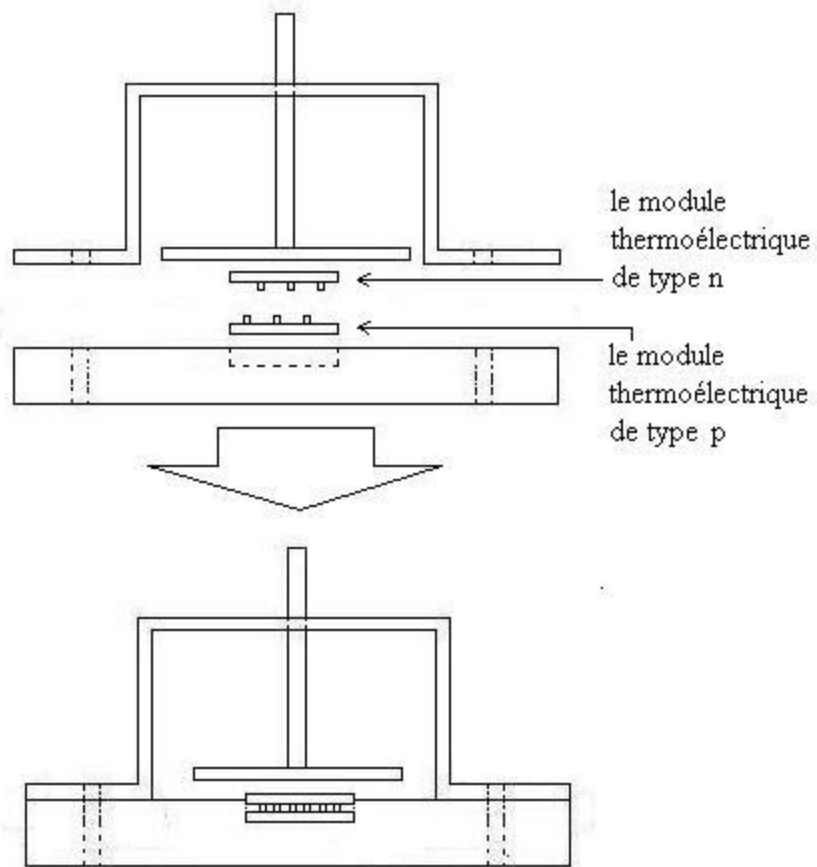


Figure annexe-3 La deuxième soudure

Résultats à obtenir

Les deux modules se combinent pour faire le dispositif thermoélectrique.